

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 SEPTEMBRE 1956.

PRÉSIDENTE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **GASTON JULIA** signale la présence de MM. **MURRAY PROTTER**, Professeur de mathématiques à l'Université de Berkeley et **GABOR SZEGÖ**, Professeur de mathématiques à l'Université de Stanford. M. le Président leur souhaite la bienvenue ainsi qu'à M. **DMITRI IVANENKO**, Professeur de physique théorique à l'Université de Moscou, également présent, et les invite à prendre part à la séance.

M. **ARNAUD DENJOY** s'exprime en ces termes :

La Société Mathématique autrichienne a réuni à Vienne du 17 au 23 septembre un Congrès auquel elle tenait à donner un caractère international. L'Académie des sciences avait été invitée à s'y faire représenter. M. Garnier et moi-même nous sommes acquittés du rôle qu'elle nous avait confié. Il y avait environ 500 participants dont le plus grand nombre étaient étrangers à l'Autriche. La plupart des 18 français présents ont fait des communications importantes, écoutées avec intérêt. De nombreuses nations avaient envoyé des délégués, aussi bien les pays occidentaux, que les républiques de l'Est. Vienne, plaque tournante de l'Europe par sa position géographique, recevant des quatre points cardinaux des messages qu'elle retransmet là où ils sont attendus ou accueillis avec curiosité, attention et intérêt, avait attiré de partout des mathématiciens empressés à s'y rencontrer. Ce Congrès a obtenu le résultat habituel, il a permis la notification immédiate à un nombreux public des derniers résultats de la recherche et il a donné aux savants l'occasion d'établir ou de renouveler entre eux des relations personnelles, dont le progrès de la science ne manque pas de profiter.

Pour agrémerter nos travaux, le Comité directeur mena le Congrès en excursion au col de Sommering et aux alentours les plus pittoresques de Vienne. On nous a fait admirer les réalisations sociales accomplies en cette ville dans l'ordre de l'habitat et de l'urbanisme populaires. Une brillante réception offerte par le bourgmestre servit de séance de clôture au Congrès.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir du périaminonaphtacène.*Note (*) de MM. **CHARLES DUFRAISSE**, **ANDRÉ ÉTIENNE** et **BERNARD RÜTIMEYER**.

La diamine s'autoxyde en aminonaphtacènequinonemonoimine, laquelle, traitée par les lithiens méthylique et phénylique, donne à son tour les iminoquinols correspondants. Les constitutions sont établies par transformations en divers dérivés, en particulier des périmidines, ainsi que par études comparatives des spectres d'absorption.

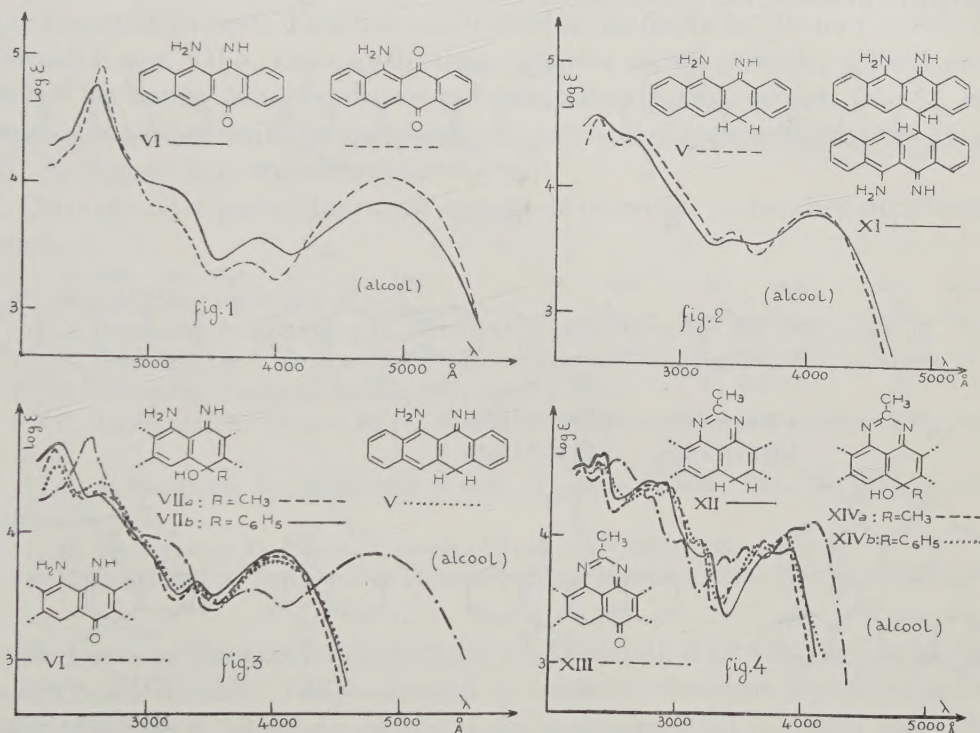
On s'était proposé dans ce travail d'appliquer au périaminonaphtacène, forme aminoiminée, V, le procédé de synthèse trouvé antérieurement ⁽³⁾ pour le monoaminonaphtacène mésophénylé, I. La méthode était basée sur la suite de trois réactions : d'abord, autoxydation de l'amine en iminoquinone, II, puis formation de l'hydroxy-imine, III, par attaque préférentielle du carbonyle par les organométaux, et, enfin, hydrolyse de la fonction imine avec production de l'hydroxynaphtacénone, IV. Dans le cas de la diamine ⁽⁴⁾, V, on espérait atteindre ainsi le composé IX, dans lequel se reconnaît la partie médiane de la tétracycline, X, et ouvrir ainsi une possibilité à la synthèse de ce corps. Cette étude préliminaire s'est heurtée, comme on va le voir, à des difficultés imprévues au dernier stade des transformations.

a. Ainsi qu'il l'a été signalé ⁽⁴⁾ la diamine V est extrêmement altérable à l'air dans son état brut ; elle est beaucoup moins fragile à l'état pur. Mais, contrairement à ce que l'on aurait supposé, il n'est pas avantageux de pratiquer l'autoxydation sur le produit brut, parce que l'impureté accélératrice, d'ailleurs inconnue, catalyse en même temps la résinification. Voici comment on effectue la purification. On traite par l'ammoniaque en léger excès le sulfate acide brut, provenant de la préparation ⁽⁴⁾. La base libérée est essorée et lavée à l'eau en atmosphère d'azote, puis, après séchage sous vide, elle est chromatographiée, aussi promptement que possible, en cyclohexane-benzène sur alumine. Le produit pratiquement pur est obtenu par élution avec un rendement de 60 %. Une autoxydation, difficile à éviter malgré les précautions prises, donne, en outre, deux corps accessoires, que l'on recueille à part et qui sont décrits plus loin.

La diamine ainsi purifiée est devenue tellement stable à l'air qu'elle peut être recristallisée en solvants, sans précautions spéciales. Le produit tout à fait pur (F_{inst} 153-154°) est même beaucoup moins sensible à l'autoxydation que les monoamines, monoamine simple et son dérivé phénylé I ; alors que ces dernières sont entièrement oxydées par l'oxygène libre en moins de trente minutes dans l'alcool ⁽¹⁾, ⁽²⁾, la diamine pure exige plus de trois mois. Par ailleurs, les alcalis accélèrent considérablement la réaction.

b. L'autoxydation en vue de préparer l'aminonaphtacènequinonemonoimine, VI, se pratique par barbotage d'oxygène dans la solution dioxannique, rendue fortement alcaline par de la potasse méthylique. On obtient ainsi les deux produits mentionnés plus haut. L'un, qui se fait avec un rendement

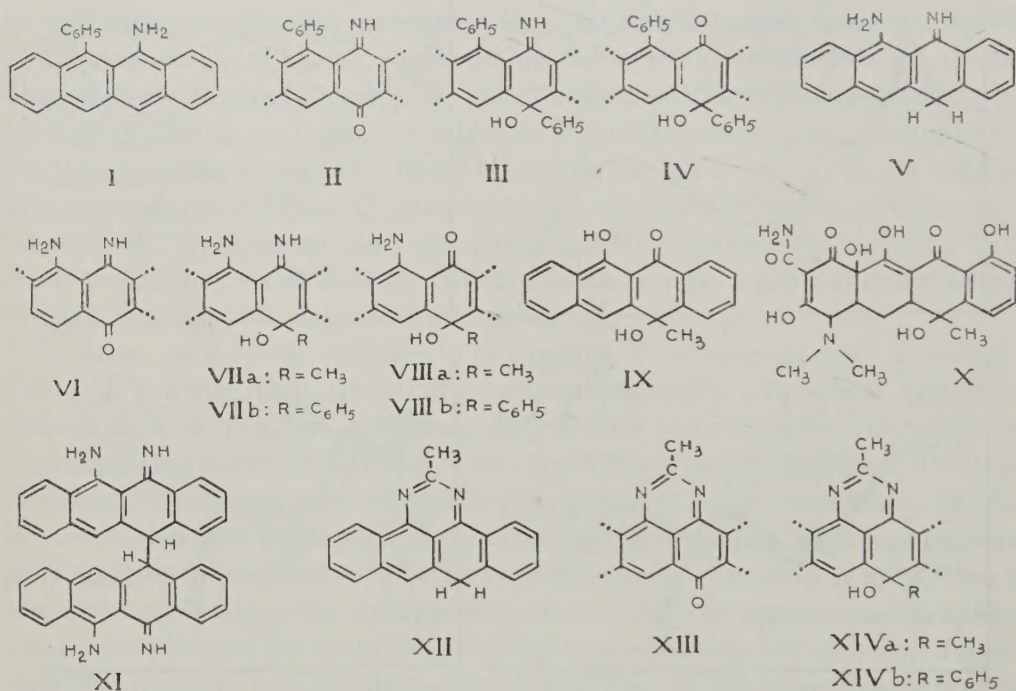
de 70 %, est l'amino-9 naphtacènequinonemonoimine-11.12, VI, attendue, $C_{18}H_{12}N_2O$, aiguilles rouge brun (benzène), F_{inst} 235-236°. Sa constitution est établie par l'hydrolyse acide en amino-9 naphtacènequinone-11.12, déjà connue (⁶); les spectres des deux corps (*fig. 1*) sont d'ailleurs fort voisins, comme le donnait à prévoir l'analogie de leurs structures. Le chlorure d'acétyle en pyridine transforme la quinonimine, VI, en la cétopérimidine XIII, $C_{20}H_{12}N_2O$, aiguilles rouges (toluène), F_{inst} 270-271°, ce qui confirme la structure adoptée (*voir spectre, fig. 4*).



Le deuxième corps, signalé plus haut comme satellite de la diamine, se forme régulièrement à partir de celle-ci, en réaction accessoire (Rdt 15 %), dans son autoxydation en milieu alcalin. Il se présente en bâtonnets jaune vif (anisole), F_{inst} 291-292°. Il est à considérer comme résultant d'un doublement; en cela, il est en tout point comparable au bis-(mésopériaminohydroxynaphtacényle), composé obtenu antérieurement (⁷) de manière similaire à côté des périaminohydroxynaphtacènes et provenant aussi d'une oxydation duplicative. Le corps serait donc le bis-(mésopéridiaminonaphtacényle), XI, $C_{36}H_{26}N_4$. Cette formule est en accord avec la faible solubilité du produit, la forte élévation de son point de fusion et, surtout, son spectre d'absorption, presque superposable à celui de la diamine (*fig. 2*).

c. Les organométaux, méthyllithium et phényllithium, réagissent en appa-

rence sur l'aminonaphtacènequinonemonoimine, VI, comme sur la quinone-monoiminephénylée, II, en donnant des iminoquinols, VII. On obtient ainsi, respectivement, l'amino-9 hydroxy-11 méthyl-11 naphtacénonimine-12, $C_{19}H_{16}N_2O$, VIIa, en aiguilles jaunes (benzène), $F_{inst} 218-219^\circ$ et le corps phénylé correspondant VIIb, $C_{24}H_{18}N_2O$, en prismes jaunes (benzène), $F_{inst} 201-202^\circ$. Les spectres des deux corps (*fig. 3*) sont très voisins de celui de la diamine elle-même (*fig. 3*), laquelle est en réalité sous la forme aminoimine [aminonaphtacénonimine (⁴)] ; il en résulte que l'action des lithiens s'est normalement produite sur le carbonyle.



On a établi, en outre, la structure aminoiminée péri par une acétylation à froid, au moyen du chlorure d'acétyle en milieu pyridinique, qui donne les deux périmidines correspondantes : celle, XIVa, qui dérive de l'iminoquinol méthylé VIIa, $C_{24}H_{16}N_2O$, aiguilles jaune pâle (alcool propylique), $F_{inst} 196-197^\circ$, et celle, XIVb, qui dérive de l'iminoquinol phénylé VIIb, $C_{29}H_{18}N_2O$, cristaux jaune pâle (mélange benzène-cyclohexane), $F_{inst} 228-229^\circ$ avec resolidification, puis $F_{inst} 247-248^\circ$. Les structures périmidiniques ainsi créées ressortent déjà tout simplement, comme dans les autres cas analogues, des compositions centésimales qui excluent une *mono*-réaction du chlorure d'acétyle, aussi bien sur l'oxhydryle que sur l'une ou l'autre des deux fonctions azotées : l'oxygène de l'acidyle ayant été éliminé n'a pu l'être que par une *bi*-réaction du chlorure acidylique impliquant obligatoirement l'union simul-

tanée aux deux azotes. Un deuxième argument en faveur de la structure périmidinique des corps XIVa et XIVb est tiré de la considération de leurs spectres (*fig. 4*), l'un et l'autre presque identiques à celui de la périmidine simple ⁽⁴⁾, XII, alors que celui de la cétopérimidine XIII dérivée de l'iminoquinone VI en est assez notablement différent, tout en leur restant apparenté, comme on devait s'y attendre.

d. Les essais d'hydrolyse par les acides, en vue d'obtenir l'hydroxy-monoquinol IX, objectif initial du travail, n'ont abouti qu'à des résines. Chose singulière, il n'a même pas été possible d'atteindre les aminoquinols VIII, alors que l'on était en droit d'espérer une hydrolyse facile de la fonction iminée des corps VIIa et VIIb. Les constitutions, d'après ce qui précède, n'étant pas à mettre en cause pour expliquer ces résultats négatifs, ceux-ci doivent être rapportés à une sensibilité exceptionnelle aux acides des naphtacénones VIII et IX, entraînant leur résinification.

Cette dernière partie du travail appelle de nouvelles recherches sur d'autres bases.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) C. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et B. RÜTIMEYER, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 641.

(2) C. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et B. RÜTIMEYER, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1601.

(3) B. RÜTIMEYER, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 621.

(4) C. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et H. VAYSON DE PRADENNE, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1744.

(5) F. A. HOCHSTEIN, R. PASTERNAK et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1928, 3708 et 4976.

(6) H. WALDMANN et G. POLAK, *J. prakt. Chem.*, (2), **150**, 1938, p. 113.

(7) C. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2061.

M. **LOUIS DE BROGLIE** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. RAYMOND DAUDEL intitulé : *Les fondements de la chimie théorique. Mécanique ondulatoire appliquée à l'étude des atomes et des molécules*, dont il a écrit la Préface. Cet Ouvrage constitue le tome VI du *Traité de physique théorique et de physique mathématique*.

M. **GEORGES DARRIEUS** fait hommage d'un Ouvrage de M. ANDRÉ FERRY intitulé : *Grandeurs et Unités. Exposé critique des principaux systèmes. Système Giorgi*, dont il a écrit la Préface.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée d'une Cérémonie qui aura lieu à Rumigny, Ardennes, le 14 octobre 1956, à l'occasion du cinquantième anniversaire de la mort d'**ÉDOUARD PIETTE**.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° **ANDRÉ BERTHELOT**. *Rayonnements de particules atomiques, électrons et photons*.

2° Monografie matematyczne (Warszawa). Tom XXIV. *Mechanics*, par **STEFAN BANACH**. Translated by E. J. SCOTT.

3° id. Tom XXVIII. *Analytic functions*, par **STANISLAW SAKS** et **ANTONI ZYGMUND**. Translated by E. J. SCOTT.

4° *Ciba Foundation Symposium on Paper electrophoresis*.

5° *Microscopium*, by **MARIA ROOSEBOOM**.

6° Association française de recherches et d'essais sur les matériaux et les constructions. *Journées d'extensométrie*, 17, 18, 19 février 1955.

7° *Union internationale pour la protection de la nature, créée à Fontainebleau le 5 octobre 1948*.

8° *Union internationale pour la protection de la nature. Présentation selon un plan d'ensemble des principales résolutions votées par les réunions techniques et les Assemblées générales de l'U. I. P. N.*

9° VI Recenseamento geral do Brasil. 1950. *Estado do Ceara*. — *Estado da Paraíba*. — *Estado Alagoas*. — *Estado do Espirito santo, Censo demografico*. — *Estado de Sao Paulo, Censos industrial, comercial e dos serviços*.

10° Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. *Comité mixte FAO/OMS d'experts de la nutrition. Rapport sur la quatrième session*.

11° *Science reports of the Society for the research of theoretical chemistry*. (Kinki University, Japan). Vol. I, n° 1. Vol. II, n° 1.

12° *The international Journal of applied radiation and isotopes*. (London). Volume I, n°s 1-2.

13° Académie des sciences de l'Ukraine. *Izvestia glavnoï astronomitcheskoi Observatorii*. Tom I.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Détermination effective de toutes les moyennes de Cesàro d'ordre entier pour des séries de polynômes orthogonaux comprenant ceux de Laguerre et de Hermite*. Note (*) de **M. ROBERT CAMPBELL**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans une précédente étude (¹), j'avais donné une méthode de calcul effectif des sommes partielles de Fejer pour le développement d'une fonction $f(x)$ en série des polynômes orthogonaux $P_n(x)$ d'une certaine classe (F) dont je rappelle la définition :

Les P_n , dont la relation de récurrence habituelle est écrite :

$$P_n = (A_n x + B_n) P_{n-1} - C_n P_{n-2}$$

satisfont à une relation de la forme

$$P_n = f_n(x) P_{n-1} - g_n(x) P_{n-1}$$

et les quantités

$$U(x) = 2 \frac{f_n(x)}{A_n} - \left(x + \frac{B_n}{A_n} \right) \quad \text{et} \quad V(x) = 2 \frac{g_n(x)}{A_n}$$

sont indépendantes de n .

J'avais signalé que ce procédé ne se généralisait au calcul des moyennes (C, k) que dans le cas des séries de polynômes de Hermite ⁽²⁾.

L'objet de cette Note est précisément de donner une extension du calcul des (C, k) pour toute la classe (F).

Soient $S_n^0 = S_n$, $S_n^1 = \sum_{r=0}^n S_r^0$, ..., $S_n^k = \sum_{r=0}^n S_r^{k-1}$ les numérateurs des moyennes successives (C, k) , mon procédé précédent permet de calculer tout de suite S_n^1 connaissant S_n^0 .

Plus précisément encore, comme

$$S_n^0 = \int_a^b \frac{\Sigma_n^0(x, t)}{x-t} f(t) dt \quad \text{et} \quad S_n^1 = \int_a^b \frac{\Sigma_n^1(x, t)}{x-t} f(t) dt \quad \left[\text{avec } \Sigma_n^1 = \sum_{r=0}^n (\Sigma_r^0) \right],$$

on aura, d'après la linéarité de la fonctionnelle et par définition de S_n^k :

$$S_n^k = \int_a^b \frac{\Sigma_n^k(x, t)}{x-t} f(t) dt = \int_a^b \frac{\sum_{r=0}^n \{ \Sigma_r^{k-1}(x, t) \}}{x-t} f(t) dt,$$

c'est-à-dire que Σ_n^k s'obtient à partir de Σ_n^{k-1} par la même opération $\mathfrak{S}$ que Σ_n^1 à partir de Σ_n^0 .

Si l'on pose $\Sigma_n^1 = \mathfrak{S} \Sigma_n^0$, Σ_n^k s'obtient par simple itération de $\mathfrak{S}$. Or, [cf. *loc. cit.*, p. 399, form. (10)], on peut remarquer que $\mathfrak{S}$ se met sous la forme de l'opérateur linéaire

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{U(x) - U(t)}{x-t} - \frac{V(x) + V(t)}{(x-t)^2} \right] \times + \frac{V(x) \frac{\partial}{\partial x} - V(t) \frac{\partial}{\partial t}}{x-t}.$$

L'itération de $\mathfrak{S}$ est donc immédiate. Si A_n^k désigne le dénominateur, bien connu, de σ_n^k , [moyenne (C, k) de la série], on a, avec $\Sigma_n^k = \mathfrak{S}^k S_n$

$$\sigma_n^k = \frac{1}{A_n^k} \int_a^b \frac{\Sigma_n^k(x, t)}{x-t} f(t) dt.$$

Application. — Les deux suites de polynômes usuels appartenant à (F) sont celles de Laguerre et de Hermite. On peut calculer pour chacune d'elles la forme asymptotique du noyau de la sommation (C, k).

a. *Polynômes de Hermite* : $U(x) = x$, $V(x) = 2$.

On trouve, par application de $\mathfrak{T}$ que, si $u\sqrt{n} = v$,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n^1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{v} \frac{d}{dv} \left(\frac{\sin v}{v} \right) f\left(x - \frac{v}{\sqrt{n}}\right) dv$$

dont le noyau s'exprime également sous la forme $2v^{-3/2} J_{3/2}(v)$ (J_n désignant la fonction de Bessel d'ordre n).

Le noyau de $\sigma_n^0 = S_n$ étant lui-même $(\sin v)/v$ c'est-à-dire $v^{-1/2} J_{1/2}(v)$, on peut se demander si le noyau de σ_n^k ne s'exprime pas facilement lui-même en fonction de $v^{-|k+(1/2)|} J_{k+(1/2)}(v)$ (cela se vérifie d'ailleurs facilement pour σ_n^2). On peut le démontrer par récurrence. En effet, dans le cas général, l'application de $\mathfrak{T}$ à la forme asymptotique de σ_n^k (c'est-à-dire, en fait, à $v^{-|k-(1/2)|} J_{k+(1/2)}(v)$) fournit l'expression suivante en u :

$$\left(\frac{2}{\sqrt{n}}\right)^{k+\frac{1}{2}} \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{u^2}\right) \times \quad + \frac{2}{u} \frac{d}{du} \right\} u^{-(k-\frac{1}{2})} J_{k+\frac{1}{2}}(u\sqrt{n}).$$

En tenant compte alors de ce que

$$A_n^k = \frac{(k+1) \dots (k+n)}{n!} \sim \frac{n^k}{k!},$$

et de

$$J_{n+1}(x) = \frac{n}{x} J_n(x) - J'_n(x),$$

on obtient pour σ_n^k la formule asymptotique

$$\sigma_n^k = \frac{2^{k+\frac{1}{2}} k!}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v^{-(k+\frac{1}{2})} J_{k+\frac{1}{2}}(v) f\left(x - \frac{v}{\sqrt{n}}\right) dv + O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right)$$

qui montre que le noyau s'exprime par les fonctions de Bessel d'ordre $k+(1/2)$. Ce résultat peut être retrouvé d'ailleurs en remarquant que l'itération de $\mathfrak{T}$ donne nécessairement au noyau de σ_n^k la forme

$$\sum_{j=0}^k A_{2(k-j)}(u) u^{-(j+1)} \frac{d^j}{du^j} (\sin u \sqrt{n}),$$

les $A_r(u)$ étant des polynômes de degré r en $1/u$. On calcule leurs coefficients aisément en écrivant simplement que les quantités à intégrer n'ont pas de pôle à l'origine, ce qui redonne effectivement les coefficients des fonctions de Bessel d'ordre $k+(1/2)$.

b. Polynomes de Laguerre. — Le calcul précédent s'étend aux séries de polynomes de Laguerre, en prenant les précautions déjà signalées (*loc. cit.*, p. 401).

Les formes asymptotiques des noyaux s'obtiennent en appliquant $\mathfrak{E}$ à l'expression $\Sigma_n^0 = (\sqrt{x} + \sqrt{t}) \sin 2\sqrt{n}(\sqrt{x} - \sqrt{t})$. [Il peut être intéressant pour le calcul de prendre comme variables $X = \sqrt{x}$ et $T = \sqrt{t}$. A condition de choisir f pour que les intégrales considérées aient un sens, de désigner par v l'expression $2\sqrt{n}(\sqrt{x} - \sqrt{t})$, de se débarrasser du poids $e^{-t}t^z$ en modifiant convenablement f , l'expression de σ_n^k est exactement la même que dans le cas précédent.]

(*) Séance du 10 septembre 1956.

(¹) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1954, p. 389-419.

(²) *Loc. cit.*, p. 411.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Champs de tétrapodes.

Note de M. **ALIX AYMARD**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les champs de tétrapodes parallèles ont été utilisés par Einstein dans sa théorie unitaire basée sur un espace-temps à courbure nulle et torsion différente de zéro. Dans la présente Note on considère dans l'espace temps Riemannien de la relativité générale des tétrapodes d'orientation variable d'un point à un autre et l'on établit la forme générale des équations du champ résultant du principe d'action stationnaire.

Considérons dans l'espace temps un champ de tétrapodes orthonormaux ; en désignant par A le vecteur du genre temps et par B, C, D les vecteurs du genre espace on a les relations :

$$(1) \begin{cases} A^2 - 1 = 0, & B^2 + 1 = 0, & C^2 + 1 = 0, & D^2 + 1 = 0, \\ (AB) = 0, & (AC) = 0, & (AD) = 0, & (BC) = 0, & (BD) = 0, & (CD) = 0. \end{cases}$$

Le champ ayant 16 composantes reliées par 10 relations comporte 6 arbitraires.

Équations du champ. — Nous supposons qu'elles se déduisent du principe d'action stationnaire $\delta \int \mathcal{L} d\tau = 0$, $\mathcal{L}$ étant un Lagrangien fonction des composantes du champ et de leurs dérivées covariantes. On a un problème d'extremum lié dont la solution est classique : on forme le Lagrangien auxiliaire $\mathcal{L}'$ obtenu en ajoutant à $\mathcal{L}$ les équations de liaison (1) multipliées par des facteurs de Lagrange $\lambda_{(i)}$:

$$\mathcal{L}' = \mathcal{L} + \lambda_{(1)}(A^2 - 1) + \lambda_{(2)}(B^2 + 1) + \lambda_{(3)}(C^2 + 1) + \lambda_{(4)}(D^2 + 1) + \lambda_{(12)}(AB) + \lambda_{(13)}(AC) \\ + \lambda_{(14)}(AD) + \lambda_{(23)}(BC) + \lambda_{(24)}(BD) + \lambda_{(34)}(CD)$$

on annule ses dérivées variationnelles :

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial A} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + 2\lambda_{(1)}A + \lambda_{(12)}B + \lambda_{(13)}C + \lambda_{(14)}D = 0, \\ \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial B} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} + 2\lambda_{(2)}B + \lambda_{(12)}A + \lambda_{(23)}C + \lambda_{(24)}D = 0, \\ \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial C} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} + 2\lambda_{(3)}C + \lambda_{(13)}A + \lambda_{(23)}B + \lambda_{(34)}D = 0, \\ \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial D} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} + 2\lambda_{(4)}D + \lambda_{(14)}A + \lambda_{(24)}B + \lambda_{(34)}C = 0, \end{cases}$$

et l'on élimine entre ces équations les paramètres $\lambda_{(i)}$. L'élimination est immédiate, il suffit de multiplier extérieurement les relations (2) respectivement par A, B, C, D et d'ajouter, on obtient ainsi

$$(I) \quad \left[A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} \right] + \left[B \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} \right] + \left[C \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} \right] + \left[D \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} \right] = 0.$$

Les équations du champ s'expriment par l'annulation d'un tenseur antisymétrique du second ordre.

On peut remplacer le système des 6 équations tensorielles (I) par 6 équations scalaires obtenues en projetant (I) sur les 6 plans du tétrapode, c'est-à-dire en multipliant intérieurement (I) par [BC], [CA] etc. On a en tenant compte de (1)

$$\begin{array}{ll} \text{projection sur [BC]} : & (1a) \quad C \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} - B \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} = 0; \\ \text{» » [CA]} & (1b) \quad C \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} = 0; \\ \text{» » [AB]} & (1c) \quad B \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} = 0; \\ \text{» » [AD]} & (1d) \quad D \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} = 0; \\ \text{» » [BD]} & (1e) \quad B \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} - D \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} = 0; \\ \text{» » [CD]} & (1f) \quad C \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} - D \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} = 0. \end{array}$$

On peut aussi remplacer le système (I) par 4 équations vectorielles (non indépendantes) obtenues en multipliant intérieurement (I) par A, B, C, D. En multipliant par A on a :

$$(1\alpha) \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} - A \left(A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} \right) - B \left(A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} \right) - C \left(A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} \right) - D \left(A \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} \right) = 0$$

et des équations analogues pour B, C, D.

Expression tensorielle de la dérivée variationnelle. — Bornons-nous au cas où $\mathcal{L}$ ne contient que des dérivées du premier ordre $\mathcal{L} = \sqrt{-g} L(A_i, A_{j,k} \dots)$

$A_{j;k}$ étant la dérivée covariante. La composante A_i figure dans L sous deux formes, d'abord explicitement, ensuite dans l'expression de la dérivée covariante $A_{j;k} = A_{j,k} - A_i \Gamma_{jk}^i$ si bien que l'on a :

$$\frac{d\mathcal{L}}{dA_i} = \sqrt{-g} \left(\frac{\partial L}{\partial A_i} - \frac{\partial L}{\partial A_{j;k}} \Gamma_{jk}^i \right) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A_{i,k}} = \sqrt{-g} \frac{\partial L}{\partial A_{i,k}}.$$

La dérivée variationnelle s'écrit donc :

$$(3) \quad \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta A_i} = \sqrt{-g} \left(\frac{\partial L}{\partial A_i} - \frac{\partial L}{\partial A_{j;k}} \Gamma_{jk}^i \right) - \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\sqrt{-g} \frac{\partial L}{\partial A_{i,k}} \right),$$

$$\left[\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta A_i} = \sqrt{-g} \left\{ \frac{\partial L}{\partial A_i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{i,k}} \right)_{;k} \right\} \right]$$

Conservation de l'impulsion-énergie. — Multiplions intérieurement les équations (2) respectivement par $A_{,i}$ $B_{,i}$ $C_{,i}$ $D_{,i}$ ($P_{,i}$ désignant le vecteur de composantes $P_{k;i}$) et ajoutons, les paramètres λ disparaissent et il reste :

$$(4) \quad \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta A} A_{,i} + \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta B} B_{,i} + \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta C} C_{,i} + \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta D} D_{,i} = 0.$$

Explicitons le premier terme :

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta A} A_{,i} &= \sqrt{-g} \left\{ \frac{\partial L}{\partial A_m} A_{m;i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} \right)_{;k} A_{m;i} \right\} \\ &= \sqrt{-g} \left\{ \frac{\partial L}{\partial A_m} A_{m;i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_{m;i} \right)_{;k} + \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_{m;i;k} \right\}, \end{aligned}$$

R_{mik}^p étant le tenseur de Riemann-Christoffel, on a

$$A_{m;i;k} - A_{m;k;i} = A_p R_{mik}^p,$$

ce qui permet d'écrire

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta A} A_{,i} = \sqrt{-g} \left\{ \frac{\partial L}{\partial A_m} A_{m;i} + \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_{m;k;i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_{m;i} \right)_{;k} + \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_p R_{mik}^p \right\}.$$

En ajoutant les quatre termes de (4) on obtient en remarquant que les g_{pq} sont des constantes dans la dérivation covariante :

$$(5) \quad \left(g_i^k L - \sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_{m;i} \right)_{;k} + \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_p \right) R_{mik}^p = 0.$$

Le premier terme de (5) est le tenseur impulsion-énergie et il est conservatif lorsque le second s'annule ; c'est le cas lorsque dans le facteur $\left(\sum_{ABCD} (\partial L / \partial A_{m;k}) A^p \right)$ on peut permuter circulairement m, k, p , car on a en tenant compte des

propriétés du tenseur de Riemann-Christoffel :

$$\begin{aligned} R_{pmik} &= R_{ikpm} \quad \text{et} \quad R_{ikpm} + R_{ipmk} + R_{imkp} = 0, \\ \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_p \right) R_{mik}^p &= \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A^p \right) R_{pmik} \\ &= \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A^p \right) R_{ikpm} \\ &= \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A^p \right) \frac{1}{3} (R_{ikpm} + R_{ipmk} + R_{imkp}) = 0. \end{aligned}$$

Champs généralisés. — On peut considérer des champs comprenant outre des tétrapodes un certain nombre de scalaires $\omega, \dots$; il suffit d'ajouter aux équations (I) les équations scalaires :

$$(I'g) \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \omega} = 0$$

et de compléter le tenseur impulsion-énergie par les termes $-(\partial \mathcal{L} / \partial \omega)_{,k} \omega_{,i}$.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la validité générale des relations réciproques de Gibert-Onsager.* Note (*) de M. **MAURICE DODÉ**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les relations réciproques d'Onsager ont été obtenues par des considérations de mécanique statistique et l'on a longtemps admis que, pour la thermodynamique classique, elles constituaient un principe nouveau qu'il était nécessaire de poser en postulat.

En réalité, la mécanique statistique étant une théorie de modèle, les postulats sur lesquels elle repose doivent obligatoirement être choisis de façon à ne pas être en contradiction avec les principes de la thermodynamique classique. Les relations réciproques étant valables pour les transformations macroscopiques doivent donc être conformes au second principe.

Effectivement, R. Gibert ⁽¹⁾ a montré que les relations réciproques d'Onsager étaient une conséquence de l'équation de Clausius, et qu'on les obtenait alors sous leur forme générale et non simplement pour le cas particulier où les flux sont des fonctions linéaires des forces. La démonstration de R. Gibert fait toutefois intervenir le milieu extérieur, et A. Péneloux ⁽²⁾ a montré que cela soulevait des questions délicates qui obligent, pour une démonstration rigoureuse, à utiliser un système isolé de référence. Les vitesses des réactions chimiques se passant dans un système ne peuvent en effet être considérées comme fonction des variables relatives

au milieu extérieur que si toutes les forces ont, dans le système chimique, la même valeur que dans le système extérieur.

Une démonstration plus directe est possible. La nécessité devant laquelle on semble se trouver de devoir faire intervenir un milieu extérieur au système tient en effet à ce que les raisonnements qu'on fait généralement en appliquant le second principe, en tant que principe d'évolution, ne sont pas absolument rigoureux.

En tant que principe d'évolution, le second principe exprime en effet le fait qu'il existe des processus, tel l'expérience de Joule pour la mesure de J , au cours desquels de l'énergie est cédée à une source unique ⁽³⁾, processus irréversibles qui s'accompagnent d'une création effective d'entropie, création dont l'importance est liée quantitativement aux modifications que la transformation irréversible fait subir aux variables d'état des différents systèmes impliqués dans la transformation. Toute transformation irréversible s'accompagne d'une création d'entropie qui est absolument définitive, même si cette entropie créée se perd ultérieurement dans l'immensité du milieu extérieur, celui-ci fut-il infini, et aucun artifice de calcul ou de raisonnement ne saurait éliminer la nécessité de cette création.

Une expérience du type de celle de Joule doit obligatoirement se rencontrer à la fin de tout raisonnement ou de tout calcul relatif à la détermination de l'entropie créée dans un processus irréversible. Le calcul de la variation d'entropie des divers systèmes impliqués dans une transformation irréversible $A \rightarrow B$, ($S_B > S_A$), y compris bien entendu la portion de l'univers où se retrouve, éventuellement, en fin d'opération, l'entropie créée au cours de la transformation, exige en effet que l'on mette l'ensemble de ces systèmes en relation avec un autre système, *fictif*, grâce auquel le passage de l'état initial A à l'état final B puisse être réalisé au moyen de transformations réversibles. Au cours de ces transformations fictives, le système fictif échange différents travaux et différentes quantités de chaleur avec les systèmes réels et la grandeur de ces échanges est quantitativement liée aux variations des variables d'état des systèmes réels. Tout étant réversible, la variation d'entropie des systèmes réels est alors égale, et de signe opposé, à celle du système fictif. L'entropie des systèmes réels étant, par hypothèse, plus grande dans l'état final que dans l'état initial ($S_B > S_A$), le système fictif a donc cédé de l'entropie et donc de la chaleur aux systèmes réels; il a, en revanche, reçu du travail. *Le système fictif a donc changé d'état*; c'est là une constatation qui est au moins aussi curieuse que le serait l'observation du mouvement perpétuel.

C'est que, bien qu'on néglige généralement de le faire, il est en effet absolument indispensable de ramener le système fictif dans son état

initial. Comme, dans ce système fictif, on dispose à la fin de travail en excès et de chaleur en moins, il est facile de le ramener dans son état initial au moyen d'expériences de Joule. Au cours de celles-ci, toute une suite de quantités d'entropie se trouvent effectivement créées, et en quantités respectivement égales aux entropies qui seront réellement créées dans les divers processus irréversibles impliqués dans la transformation réelle.

Ainsi, le calcul de l'entropie totale créée dans une transformation irréversible complexe nécessite qu'on remplace individuellement les différents processus irréversibles par des transformations réversibles mettant en jeu un système fictif, ce qui libère dans le dit système différents travaux de nature mécanique (énergie à deux sources), travaux qu'il faut ensuite céder à une source unique en créant, chaque fois, précisément la quantité d'entropie qui se trouvera réellement créée par le processus considéré se produisant spontanément dans le système réel.

Ceci montre que l'entropie créée dans un processus irréversible complexe est égale à la somme des entropies créées séparément par les différents processus irréversibles qui s'y produisent. Or, l'entropie ainsi produite dans chacun de ces processus ne dépend que des variations subies par les variables d'état qui se trouvent modifiées au cours de chaque processus considéré. La différentielle de la création d'entropie corrélative d'un processus donné, même se passant en même temps que de nombreuses autres transformations irréversibles, est donc une différentielle totale exacte.

En particulier, au cours de réactions chimiques spontanées, l'entropie dS' créée par ces réactions chimiques est uniquement fonction de l'avancement $d\xi_i$ des diverses réactions d'affinité A_i :

$$(1) \quad dS' = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{A_i}{T} d\xi_i = \sum_{i=1}^{i=n} F_i d\xi_i$$

et les relations réciproques de Gibert s'en suivent :

$$\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial F_j} \right) = \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial F_i} \right),$$

cela quel que soit ce qui se passe par ailleurs. Il en est notamment ainsi même si l'on introduit ou retire par ailleurs certains des constituants du système; alors, bien entendu, dn_i est différent de $\nu_i d\xi_i$, et de l'entropie peut être créée par ailleurs, en même temps, au cours de l'introduction des constituants.

Les relations de Gibert sont donc tout à fait générales.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2145.

(²) *Thèse* (sous presse).

(³) *Mémorial des Services Chimiques de l'État*, 31, 1944, p. 7. *Bases fondamentales de la Thermodynamique Chimique* (S. E. D. E. S.), 1956.

THERMODYNAMIQUE. — *Congélation orientée de l'eau surfondue sur des surfaces cristallines. Cas de l'iodure de plomb PbI₂*. Note (*) de MM. **JEAN JAFFRAY** et **ROBERT MONTMORY**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Réalisation de surfaces monocristallines d'iodure de plomb par épitaxie sur mica muscovite; observation de la congélation orientée d'eau surfondue sur ces surfaces et interprétation épitaxique des phénomènes.

Pour rechercher si l'iodure de plomb provoque la congélation orientée de l'eau surfondue, le premier problème à résoudre est l'obtention d'une surface monocristalline fraîche d'iodure de plomb.

1. L'iodure de plomb cristallise dans le système hexagonal; sa maille dans le plan (0001) est l'hexagone de côté $a_0 = 4,54 \text{ \AA}$; ce plan est d'ailleurs une face naturelle très fréquente. Nous avons obtenu une plage monocristalline parallèle à ce plan par épitaxie du sel sur un clivage frais de mica muscovite en mettant à profit le fait que la tension de vapeur de l'iodure de plomb est déjà notable avant la fusion (402°C), technique d'épitaxie par sublimation déjà décrite par J. C. Monier (¹).

Nous observons, comme pour l'épitaxie de la glace sur le mica, deux orientations à 90° l'une de l'autre des cristaux d'iodure de plomb (*fig. 1*) :

1° Dans l'orientation qui est de beaucoup la plus fréquente, les rangées [010] du mica et [010] de l'iodure de plomb coïncident. Cette épitaxie peut être interprétée selon la théorie de Friedel et Royer en admettant qu'il y ait coïncidence entre deux mailles $2a_0 = 9,08 \text{ \AA}$ pour l'iodure et une maille $b_0 = 9,02 \text{ \AA}$ du mica. L'écart paramétrique relatif $(2a_0 - b_0)/b_0$ est alors de 0,6 %.

2° On observe parfois une seconde orientation, pour laquelle les rangées [100] du mica et [010] de l'iodure de plomb coïncident. Pour interpréter cette épitaxie, on peut admettre qu'il y a coïncidence approchée entre une maille hexagonale de côté $4,54 \text{ \AA}$ pour l'iodure et une maille pseudo-hexagonale de côté $5,18 \text{ \AA}$ pour le mica. L'écart paramétrique est alors de 12 %. Cette seconde épitaxie ne donne que des cristaux isolés ou de petites plages monocristallines.

Nous avons examiné au microscope métallographique ($G \times 100$ à 250) et photographié sur film Kodachrome les surfaces des plages cristallines obtenues dans l'épitaxie du premier type. Les plages qui semblent homo-

gènes à l'œil nu apparaissent à ces grossissements comme constituées par la juxtaposition de blocs cristallins, séparés par des contours réguliers comme on peut le voir sur la figure 3.

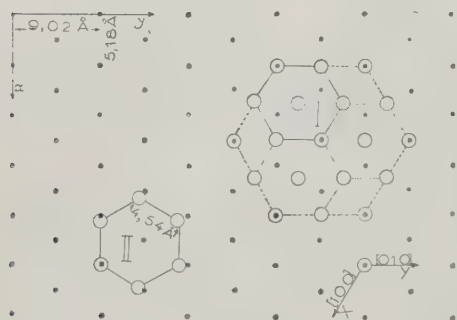


Fig. 1.

Fig. 1. — Schéma montrant l'épitaxie de l'iodure de plomb sur le mica : x, y , axes cristalllographiques du mica; X, Y , axes cristalllographiques de PbI_2 ;
I, épitaxie la plus fréquente; II, épitaxie la moins fréquente.
● nœuds du mica, ○ nœuds de PbI_2 .

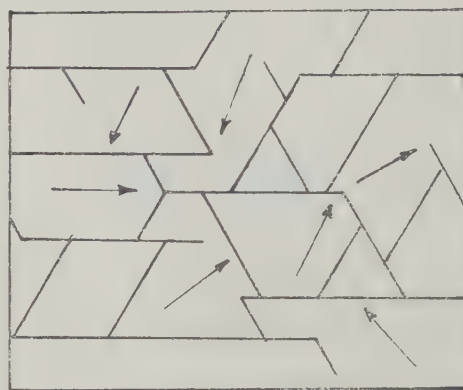


Fig. 2.

Fig. 2. — Représentation des sites où se fixent de préférence les gouttelettes d'eau.

2. *a.* Pour étudier la congélation de l'eau surfondue sur une surface d'iodure de plomb, nous avons utilisé le même dispositif que pour l'épitaxie de la glace sur le mica ⁽²⁾. L'humidification est encore réalisée avec un

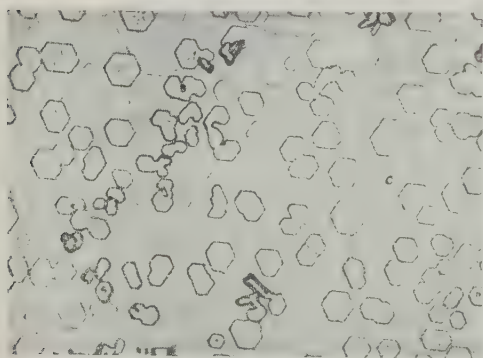


Fig. 3.

Fig. 3. — Épitaxie de l'iodure de plomb sur le mica muscovite. Croissance orientée de cristaux de glace sur cet iodure ($G \times 100$).

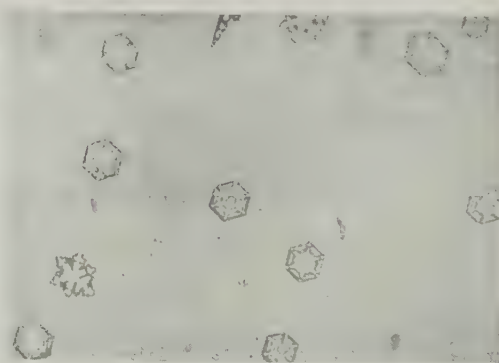


Fig. 4.

Fig. 4. — Épitaxie de la glace sur l'iodure de plomb (plaque homogène) ($G \times 100$).

micropulvérisateur fournissant un aérosol dont les gouttelettes ont au maximum quelques microns de diamètre. L'observation au microscope permet de constater que les gouttelettes se fixent de préférence en des

points particuliers de la surface cristalline. La figure 2 montre que ces points se situent sur les lignes d'intersection des blocs cristallins. On constate que les gouttelettes se déplacent dans le champ de vision du microscope, puis viennent se fixer aux points désignés par une flèche sur la figure. En ces points, les gouttelettes se transforment en cristaux de glace lorsque la température descend au-dessous de -9°C environ. Une étude en cours nous permettra de préciser ultérieurement ces phénomènes.

b. Nous avons observé et reproduit à volonté la congélation orientée de l'eau surfondue sur l'iodure de plomb. L'orientation obtenue est *unique*. On peut l'interpréter en admettant l'existence d'une épitaxie entre le cristal de glace et l'iodure de plomb. Celle-ci correspond aux caractéristiques suivantes :

Les rangées $[100]$ de l'iodure et $[100]$ de la glace coïncident. Les faces latérales des cristaux de glace sont parallèles aux lignes d'intersection des plages cristallines d'iodure, ce qui peut se reconnaître sur la figure 4. L'écart paramétrique relatif $(a_0 - a'_0)/a_0 = 0,6\%$ est faible [$a'_0 = 4,51 \text{ \AA}$ est la maille de la glace dans le plan (0001)].

c. Les surfaces naturelles d'iodure de plomb se désactivent beaucoup moins vite au cours du temps que les clivages de mica. Nous avons pu obtenir de très belles épitaxies de cristaux de glace sur des plages cristallines qui avaient séjourné 15 jours au laboratoire avant d'être utilisées. Par contre, comme pour le mica muscovite, l'action orientante de l'iodure de plomb se perd pour les faces (0001) qui ont déjà donné une première épitaxie, lorsqu'on veut en reproduire une seconde. On constate une diminution progressive du nombre des cristaux de glace orientés à partir de -9°C sans que le nombre de cristaux aberrants — qui est toujours très faible ou nul — augmente. Il semble, en outre, qu'un site qui a déjà servi une fois ne puisse être capable de produire, à la même température, un second cristal de glace.

(*) Séance du 6 août 1956.

(¹) *Thèse*, 1954, Masson, Paris.

(²) J. JAFFRAY et R. MONTMORY, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 126.

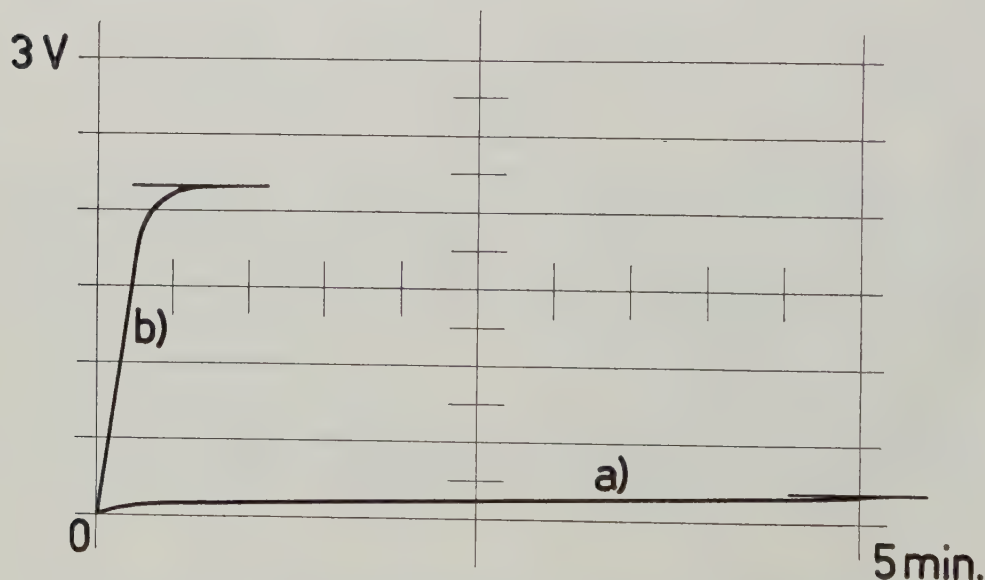
ÉLECTRICITÉ. — *Étude sur l'utilisation de thermistances pour la mesure des basses pressions.* Note (*) de M^{me} MILENA VARIČAK, présentée par M. Jean Cabannes.

Plusieurs auteurs (¹) ont montré que les thermistances peuvent servir pour la construction des jauges à vide dans le domaine des pressions de 1 à 10^{-3} mm Hg. Le coefficient de température des thermistances étant beaucoup

plus grand que celui des métaux, nous avons pensé qu'il devrait être possible de les utiliser pour la mesure des pressions encore beaucoup plus basses. En effet, en négligeant les pertes d'énergie thermique par les conducteurs qui amènent le courant à la thermistance, la température d'équilibre est atteinte lorsque l'énergie électrique absorbée par effet Joule est égale à l'énergie thermique dissipée par conduction thermique à travers le gaz augmentée de celle dissipée par rayonnement, ce qui donne l'équation

$$r(T)i^2 = \varepsilon p S (T_2 - T_1) T^{-\frac{1}{2}} + \sigma S (T_2^4 - T_1^4),$$

avec : r , résistance de la thermistance; S , surface de la thermistance; ε , une constante qui dépend de la nature du gaz; T_1 , température absolue de la paroi du récipient dans laquelle se trouve la thermistance; σ , constante de rayonnement du corps noir. Puisque la mesure de la pression dans la jauge à vide se ramène à une mesure de la résistance $r(T)$, il s'ensuit que la sensibilité de la jauge sera augmentée par l'abaissement de la température de la paroi et par l'augmentation de la surface S de la thermistance. Nous avons fait deux séries d'expériences, l'une comprenait les essais d'abaissement de la température de la paroi, l'autre l'augmentation de la surface dissipatrice de la chaleur de la thermistance.



Chute de tension sur la thermistance perle pour un courant de 1 mA, en fonction du temps.

- a. La perle est entourée d'une paroi ayant la température de la neige carbonique.
- b. La perle est en contact avec une feuille mince d'étain, la paroi qui entoure le dispositif étant à la température du laboratoire.

Les expériences ont été effectuées avec des thermistances perles dont la résistivité à 20° C était de 120 000 Ω/cm et le coefficient de température — 0,0412.

Les essais consistaient en l'enregistrement, à l'aide d'un oscillographe cathodique ⁽²⁾, de la chute de tension sur la thermistance parcourue par un courant de 1 mA, en fonction du temps, lorsque la pression d'air variait brusquement de 10^{-5} à 10^{-3} mm Hg. La courbe *a* de la figure montre la variation de la chute de tension lorsque la température de la paroi était 203° K. L'équilibre thermique étant atteint, la résistance de la thermistance a augmenté de 200 Ω , tandis qu'elle n'augmentait que de 8 Ω lorsque la paroi avait la température de 293° K. Il est donc évident que, conformément à la théorie, l'abaissement de la température de la paroi augmente la sensibilité de la jauge. Toutefois l'équilibre thermique n'est atteint qu'après 5 mn environ; la jauge est très inerte, elle répond très lentement.

Pour augmenter la surface de dissipation thermique, nous avons mis une feuille d'étain en contact intime avec la perle. Le résultat obtenu avec une feuille de 1,5 cm de diamètre et de 1/100° de millimètre d'épaisseur, la paroi externe du récipient de la jauge étant à la température du laboratoire, est représenté par la courbe *b* de la figure. La réponse de la jauge est beaucoup plus rapide et beaucoup plus grande que dans le cas précédent : l'équilibre thermique est atteint en 45 s et l'augmentation de la résistance est de 2 200 Ω . Cette augmentation est telle qu'il est possible de mesurer par ce dispositif la pression jusqu'à 10^{-6} mm Hg.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) W. DEGENHARD, *Phys. Verhdlg. Dtsch.*, 3, 1952, p. 109; Y. LORTIE, *J. Phys. Rad.*, 16, 1953, p. 317; H. GRUBER, *Glas u. Hochvakuum-Technik*, Heft 13/16, 1954.

(2) M. VARIČAK, *Glasnik Mat.-Fiz.-Astr.* (sous-pression).

MAGNÉTISME. — *Susceptibilités magnétiques principales du chlorure ferreux.*

Note de MM. HENRI BIZETTE, CLAUDE TERRIER et BELLING TSAÏ, présentée par M. Gaston Dupouy.

On sait qu'à l'anomalie de la chaleur spécifique du chlorure ferreux, découverte par Trapeznikowa et Schubnikow ⁽¹⁾, se trouvent liées des variations remarquables de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et du champ étudiées par différents auteurs ⁽²⁾. Le fait, que la susceptibilité moyenne initiale relative aux champs faibles, présente un maximum très aigu à la température $T_i = 23^\circ \text{K}$ du « pic » de la courbe de la chaleur spécifique, laisse supposer que la substance devient antiferromagnétique au-dessous de T_i , les moments des ions ferreux se couplant antiparallèlement suivant l'axe ternaire du cristal ⁽³⁾. Cette hypothèse a été vérifiée récemment ⁽⁴⁾ par l'étude du spectre magnétique de diffraction neutronique. La variation de χ_{moy} en fonction de H ayant fait l'objet de diverses interprétations ⁽⁵⁾ et ⁽⁶⁾, il nous a semblé

nécessaire de préciser la nature des phénomènes, en déterminant sur un monocristal les valeurs des susceptibilités principales.

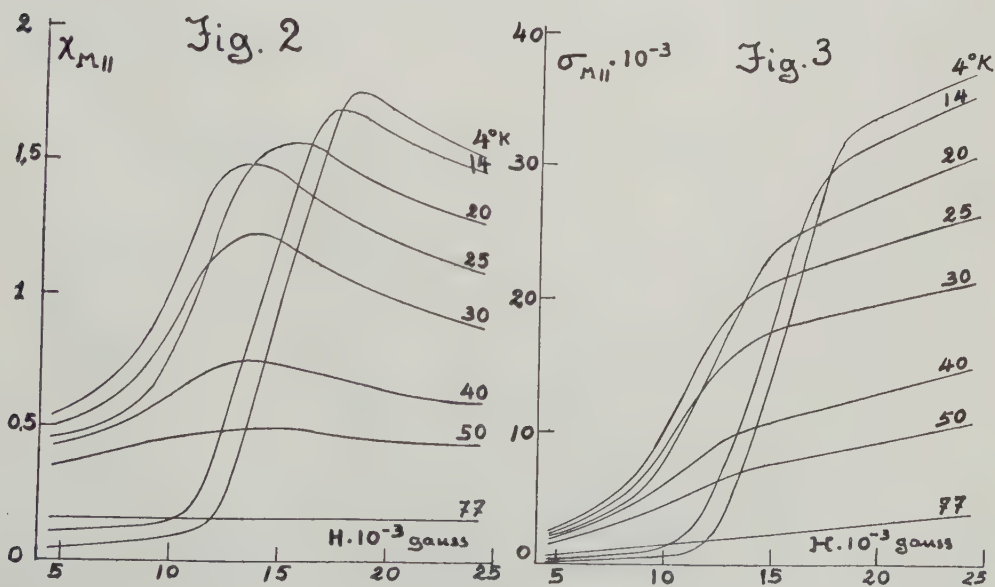
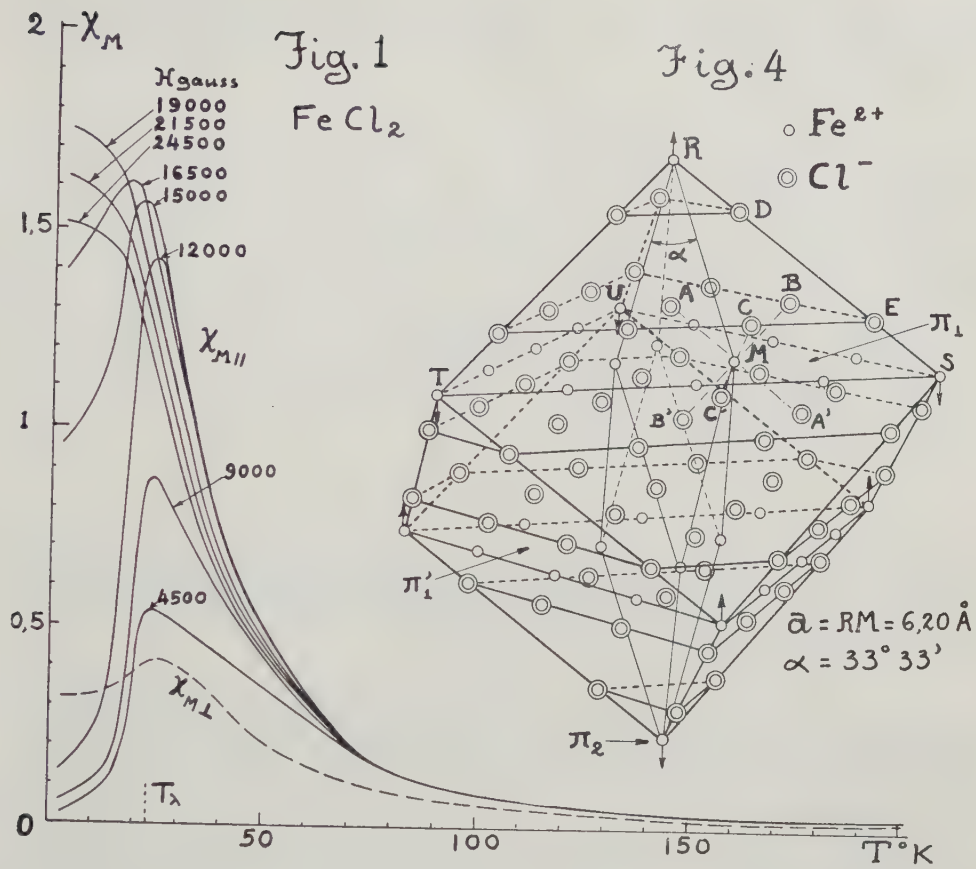
La susceptibilité $\chi_{\perp}$, mesurée quand le champ est normal à l'axe ternaire, est indépendante du champ dans tout l'intervalle de température étudié; elle possède une valeur quasi indépendante de T au-dessous de T_{λ} (*fig. 1*).

La susceptibilité $\chi_{\parallel}$, mesurée quand le champ est parallèle à l'axe, varie avec l'intensité du champ aux températures inférieures à 75°K . Si H n'est pas trop élevé, $\chi_{\parallel}$ passe par un maximum très accusé à T_{λ} . Quand H croît, le maximum se déplace vers les basses températures, ainsi que Shlayt⁽⁶⁾ l'a signalé. N'ayant effectué aucune mesure au-dessous de 2°K , nous ne pouvons préciser si, dans des champs dépassant 19 000 gauss, $\chi_{\parallel}$ est au-dessous de 2°K , indépendante ou non de la température.

Les courbes de la figure 2 représentent les valeurs de $\chi_{\parallel}$ en fonction de H , à différentes températures. Elles présentent un maximum qui, aux températures inférieures à T_{λ} , se produit pour une intensité du champ d'autant plus élevée que la température est plus basse.

Les courbes d'aimantation (*fig. 3*) relatives aux températures inférieures à 23°K se coupent les unes les autres. Bien qu'à 4°K la saturation ne soit pas atteinte dans un champ de 24 000 gauss, l'aimantation, égale à 36 500 u. é. m., dépasse notablement la valeur $M_s = 22\,340$ de l'aimantation à saturation correspondant à un blocage complet des moments orbitaux de l'ion ferreux par le champ cristallin.

La structure du chlorure ferreux a été déduite par Pauling et Hoard⁽⁷⁾ de leur étude du chlorure de cadmium et des résultats antérieurs de Ferrari, Celeri et Giorgi⁽⁸⁾. Le cristal rhomboédrique (*fig. 4*), est formé de couches superposées, normales à l'axe ternaire, chaque couche comprenant un plan d'ions ferreux (tel que π_1), disposé entre deux plans d'ions Cl^- . Chaque ion Fe^{2+} , tel que M , est entouré de six ions Cl^- disposés aux sommets A, A', B, B', C, C' d'un octaèdre régulier Ω . Le réseau peut être subdivisé en 16 réseaux antiferromagnétiques rhomboédriques, dont les arêtes (telles que RS, RT, RU), sont parallèles aux axes AA', BB', CC' de Ω . Dans chacun de ces sous-réseaux, un ion ferreux, tel que R, est entouré de six ions ferreux, S, T, U, S', T', U', dont les moments tendent, au-dessous de T_{λ} et en l'absence de champ magnétique, à s'aligner suivant l'axe du cristal, antiparallèlement à celui de l'ion R. Ce couplage indirect entre deux ions voisins, tels que R et S, se fait par l'intermédiaire de deux anions (D et E). L'existence d'une interaction directe et positive entre les ions ferreux d'un même plan coordonne les 16 sous-réseaux, de telle sorte que la structure magnétique est identique à celle indiquée primitivement par Landau⁽³⁾, les plans successifs $\pi_1, \pi'_1, \pi_2, \pi'_2, \dots$, étant aimantés alternativement en sens opposé. L'application d'un champ magnétique élevé, dirigé parallèlement à l'axe ternaire, dans le même sens que l'aimantation



d'une série de plans (π), provoque un renversement de l'aimantation de l'autre série de plans (π'), de telle sorte que tous les plans d'ions ferreux sont alors aimantés dans le même sens.

(¹) *Phys. Z. Sowjetunion*, **7**, 1935, p. 66.

(²) WOLTJER et WIERSMA, *Leiden Comm.*, **201**, a, 1929; STARR, BITTER et KAUFMANN, *Phys. Rev.*, **58**, 1940, p. 977.

(³) LANDAU, *Phys. Z. Sowjet*, **4**, 1933, p. 675; SCHULTZ, *Physica*, **7**, n° 5 1940 p. 413; BIZETTE, *Ann. Phys.*, (12), **1**, 1946, p. 316.

(⁴) WILKINSON et CABLE, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, (2), **1**, n° 4, 1956, p. 190.

(⁵) STARR, *Phys. Rev.*, **58**, 1940, p. 984; LEECH et MANUEL, *Proc. Phys. Soc.*, (B), **69**, fasc. 2, 1956, p. 220; L. NÉEL, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1549.

(⁶) *Nature* (Londres), **143**, 1939, p. 799.

(⁷) *Z. Kryst.*, **74**, 1930, p. 546.

(⁸) *Rend. R. Accad. Lincei*, **9**, 1929, p. 782.

MAGNÉTISME. — *Étude par diffraction de neutrons du grenat ferrimagnétique* $Y_3Fe_5O_{12}$. Note de MM. **FÉLIX BERTAUT**, **FRANCIS FORRAT**, **ANDRÉ HERPIN** et **PIERRE MÉRIEL**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de $Y_3Fe_5O_{12}$ par diffraction de neutrons confirme le caractère ferrimagnétique prévu par L. Néel. La position des atomes d'oxygène dans la maille a été précisée.

1. Rappelons que les corps $A_3Fe_5O_{12}$ (A, terre rare ou Y) ont la structure des grenats (¹) $A_3B_2Si_3O_{12}$. Ces corps cristallisent dans le groupe Ia $3d(O_h^{10})$. Les atomes d'hydrogène occupent les positions générales $96h$. Les gros ions A sont dans les sites $24c$ tandis que les ions Fe^{3+} se partagent entre les sites octaédriques $16a$ et les sites tétraédriques $24d$ (²).

Parmi ces composés, $Y_3Fe_5O_{12}$ possède la structure magnétique la plus simple : l'ion Y^{3+} n'étant pas magnétique, seuls interviendront les deux sous-réseaux de fer $16a$ et $24d$ (³). Suivant les idées de L. Néel (⁴) et par analogie avec les ferrites spinelles, le caractère ferrimagnétique de $Y_3Fe_5O_{12}$ pouvait être inféré par la structure (⁴). Il a été vérifié par des mesures magnétiques (⁵).

2. La substance a été préparée par M^{lle} Moesch en partant de Y_2O_3 spectroscopiquement pur, mis à notre disposition par F. Trombe. Les diagrammes de poudre ont été obtenus à l'aide du spectromètre à neutrons de la pile de Saclay décrit ailleurs (⁶), la longueur d'onde utilisée étant $1,23 \text{ \AA}$. Un diagramme obtenu dans ces conditions (*fig. 1a*) donne des raies dont l'intensité est la somme de deux contributions, l'une due à la diffraction nucléaire, l'autre à la diffraction magnétique. Si l'on soumet la substance à un champ magnétique parallèle au vecteur de diffusion et suffisamment intense pour atteindre la saturation (5600 Oe fournis par un aimant permanent), la contribution magné-

tique est annulée, l'intensité des raies se réduisant à la contribution nucléaire (*fig. 1b*). On remarque la quasi-disparition de la raie (211) et la forte atténuation des raies (220) et (321) pour lesquelles la contribution magnétique est

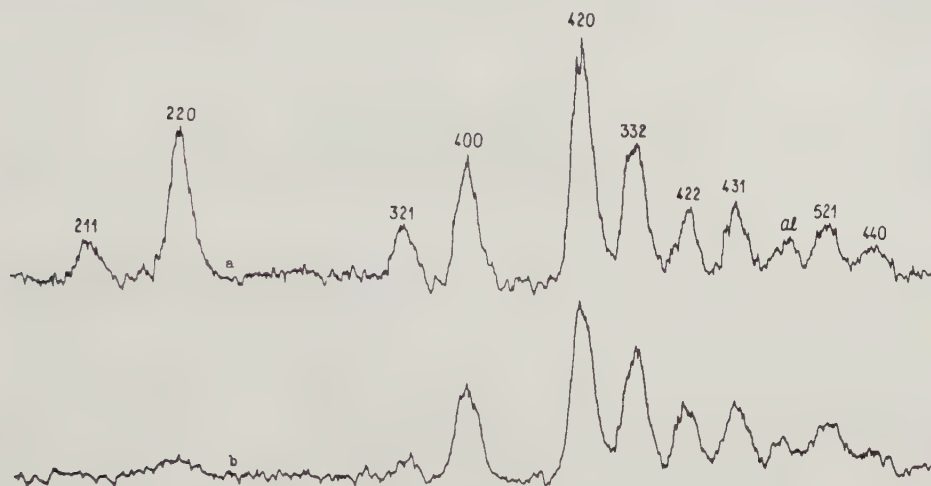


Fig. 1.

particulièrement grande. La comparaison des deux enregistrements permet d'obtenir par différence l'intensité magnétique. Bien que les mesures ne soient que relatives, la raie (431) non magnétique (elle ne provient que de la diffraction par les atomes d'oxygène) permet de comparer les deux enregistrements.

3. Le tableau ci-dessous résume les résultats de cette étude. Dans les colonnes 2 et 3 figurent les intensités mesurées, sans champ magnétique ($I_M + I_N$) et avec champ (I_N). La quatrième donne, par différence, les intensités magnétiques.

Indices.	$I_N + I_M$.	I_N .	I_M .	I_M (théorique).
211.....	33	0	33	32,3
220.....	127	27	100	112,5
321.....	46	22	24	19,9
400.....	95	88	7	3,0
420.....	190	166	24	22,9
332.....	119	119	0	4,6
422.....	61	57	4	5,6
431.....	61	61	0	0
521.....	54	48	6	4,7
440.....	34	17	17	9,3

Utilisant pour le facteur de forme magnétique de Fe^{3+} les valeurs de Shull, Strauser et Wollan (⁷) et adoptant comme moments magnétiques de Fe^{3+} les valeurs $4,6 \mu_B$ pour les sites *a* et $4,16 \mu_B$ pour les sites *d*, relatives à la température de l'expérience et tirées des mesures de Pauthenet,

on a calculé la composante magnétique qui figure dans la cinquième colonne du tableau. Les intensités portées dans les deux dernières colonnes ont été normalisées par leur somme. Leur comparaison et la figure 2 montrent que l'hypothèse fondamentale de L. Néel du couplage antiparallèle des deux sous-réseaux est en accord avec l'expérience dans la limite des erreurs expérimentales.

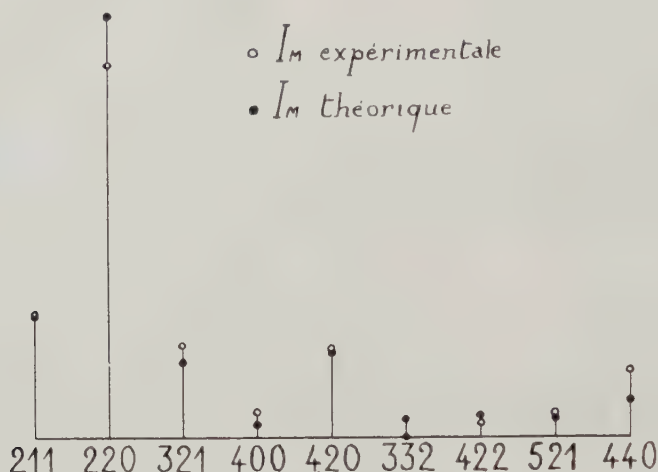


Fig. 2.

4. D'autre part, l'étude de l'ensemble des 33 premières raies permet de déterminer la position de l'atome d'oxygène avec une précision supérieure à celle fournie par les rayons X. On a trouvé.

$$x = 0,148, \quad y = -0,029, \quad z = 0,054.$$

Un Mémoire plus détaillé paraîtra ailleurs.

(¹) F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 382.

(²) Une répartition dans laquelle les atomes de fer seraient en $16a$ et $24c$, les gros ions étant en $24d$, fournirait les mêmes intensités (abstraction faite de la contribution des atomes d'oxygène). Ce n'est qu'un examen serré de l'influence des atomes d'oxygène sur les intensités aux rayons X et aux neutrons qui nous a permis d'adopter la disposition des cations (¹) du texte. Celle-ci est d'ailleurs en accord avec la structure des grenats silicates étudiée par Menzer (*Z. Krist.*, **69**, 1928, p. 300).

(³) L'hypothèse d'un dédoublement des sites $24d$, invoquée dans (¹), est sans objet. D'après les dernières mesures de R. Pauthenet (*Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1859), l'aimantation augmente toujours vers les basses températures; la diminution, signalée antérieurement (R. PAUTHENET et P. BLUM, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 33), est due à une erreur de mesure.

(⁴) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 8.

(⁵) R. ALÉONARD, J. C. BARBIER et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2531.

(⁶) BRETON, HUBERT et MÉRIEL, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(⁷) *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 333. Leur courbe, relative à l'ion Mn^{2+} est encore valable

pour Fe^{3+} , Fe^{2+} d'après Shull, Wollan et K  hler (*Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 912). Elle décroît plus rapidement que celle de Corliss, Hastings et Brockman (*Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1013), déduite de l  tude de MgFe_2O_4 . Nos résultats cadrent mieux avec les facteurs de forme de Shull et de ses collaborateurs. Le désaccord entre les deux courbes mériterait une étude spéciale.

OPTIQUE. — *Dispositif modulateur de phase et d'amplitude permettant la réalisation d'un contraste de phase sans plaque de phase matérielle*. Note de M. MARCEL LOCQUIN, présentée par M. Gaston Dupouy.

Description d'un modulateur de phase et d'amplitude qui, placé en avant d'un objectif à grande ouverture numérique le transforme en un objectif à contraste de phase sans plaque de phase matérielle.

Dans les dispositifs classiques de contraste de phase quelle que soit la nature et la forme de la plaque de phase celle-ci a par définition une structure discontinue et l'effet de bord qui en résulte se traduit sur l'image par un halo aux bords des structures.

Ce halo peut être réduit en forme et en intensité en réduisant les dimensions de la plaque de phase, mais il ne peut être annulé.

Nous avons réalisé une plaque en quelque sorte immatérielle qui n'a pas cet inconvénient en utilisant, en avant de la frontale de l'objectif, un filtre interférentiel du type Fabry-Perrot c'est-à-dire constitué par deux couches métalliques semi-transparentes enserrant une couche diélectrique. Ce filtre module en amplitude et en phase la lumière suivant l'angle d'incidence des rayons issus de l'objet.

L'examen de la pupille de sortie de l'objectif révèle que si l'objectif a une ouverture numérique supérieure à 0,40 non seulement la longueur d'onde transmise par la pupille varie de l'axe aux bords de l'ouverture mais également qu'il existe superposée à cette modulation une modulation de la phase qui lui est liée. Si l'on éclaire donc un tel objectif en lumière monochromatique avec une fente circulaire d'ouverture variable on peut suivant la position de l'image de la fente dans l'ouverture de l'objectif d'une part et suivant la longueur d'onde d'autre part, moduler le faisceau géométrique indépendamment en amplitude et en phase par rapport aux rayons diffractés traversant le reste de la pupille.

On réalise donc ainsi par modulation interférentielle une plaque de phase en quelque sorte immatérielle n'ayant pas de discontinuités donc donnant une image absolument sans franges.

Les objets observés à travers un tel objectif apparaissent brillamment colorés sur un fond neutre sans aucune frange aux bords des structures. De plus, le même objectif permet de les observer avec un déphasage et

une absorption du faisceau géométrique par rapport au faisceau diffracté indépendamment réglables ce qui permet l'observation des objets quelle que soit leur épaisseur.

L'interprétation complète du phénomène requiert de nouvelles investigations portant sur la courbe de changement de phase, en fonction des caractéristiques du filtre et de l'ouverture de l'objectif, car les changements de phase à la réflexion sur un filtre interférentiel pour des grands angles d'incidence sont mal connus. Elle requiert également l'étude de l'effet annexe que peut produire un tel filtre interférentiel en apodisant en quelque sorte l'objectif.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les spectres de luminescence à la température de l'azote liquide de diverses lames de CuI et leur comparaison avec les spectres d'absorption attribués à la formation d'exciton des mêmes lames.*

Note (*) de M. **RENÉ REISS**, transmise par M. Jean Cabannes.

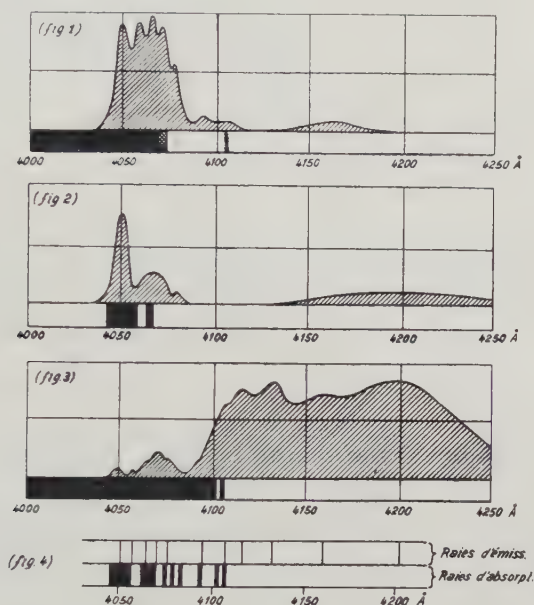
Le CuI éclairé en lumière de Wood émet un spectre de luminescence composé d'une suite de raies fines suivies de raies ou bandes plus larges de plus grandes longueurs d'onde. Certaines raies d'émission (α) correspondent bien à des raies d'absorption attribuées à l'exciton; d'autres (β) apparaissent dans une région spectrale où aucune absorption n'a été observée. L'intensité des raies dépend beaucoup du procédé de préparation des échantillons étudiés.

Dans une Note récente ⁽¹⁾, nous avons donné une récapitulation des spectres de raies d'absorption observées avec différentes lames de CuI. Nous avons signalé également que les lames de CuI étudiées devenaient luminescentes sous l'effet de la lumière de Wood. Nous avons effectué depuis des recherches plus détaillées sur ce spectre de luminescence de plusieurs lames et nous nous proposons de donner dans cette Note les résultats obtenus à la température de l'azote liquide. Nous avons ensuite tenté de faire un rapprochement entre le spectre de luminescence et le spectre d'absorption pour une même lame.

SPECTRES DE LUMINESCENCE DE CuI. — Nous avons étudié trois lames préparées suivant des procédés différents. Elles ont donné des spectres de luminescence différents. La luminescence a été excitée en lumière de Wood à la température de l'azote liquide (T. A. L.).

a. Lame sublimée et recuite dans le vide; épaisseur 2 μ . environ. — Le spectre d'absorption de cette lame présente une raie $\lambda = 4106 \text{ \AA}$ et un palier d'absorption continue à la T. A. L. Son spectre d'absorption à la température de l'hélium liquide (T. He. L.) a été également publié précédemment ⁽¹⁾. On observe avec cette lame un spectre de luminescence

composé des raies fines suivantes : $\lambda = 4\,050,2$; $4\,059,4$; $4\,066,2$; $4\,071,3$; $4\,078,3$ Å et des raies assez larges : $\lambda = 4\,093,4$; $4\,107$; $4\,160$ Å. Le premier groupe de raies est considérablement plus intense que le deuxième. Ce spectre est reproduit sur la figure 1 en même temps que le spectre d'absorption de la lame.



b. Lamé sublimée dans le vide, non recuite; épaisseur 0,3 μ environ. — Le spectre d'absorption de cette lamé est analogue à celui des lames minces publié précédemment ⁽⁴⁾. Mais, la raie fine est déplacée de 1,5 Å vers les courtes longueurs d'onde. Le spectre d'émission se compose encore des raies $\lambda = 4\,050$ et $4\,078$ Å et d'une bande entre ces deux raies pouvant correspondre aux raies $4\,059$, $4\,066$ et $4\,071$ Å non résolues. Enfin, on observe une large bande d'émission, de faible intensité, qui s'étend de $4\,150$ à $4\,300$ Å. Ce spectre d'émission avec le spectre d'absorption de la lamé est reproduit sur la figure 2.

c. Lamé fondue. — Cette lamé a été préparée par fusion entre deux lamelles de quartz et par solidification sous pression. L'épaisseur n'a pu être évaluée avec précision, mais elle est certainement plus épaisse que la lamé *a*. Son spectre d'absorption se compose d'une raie assez large $\lambda = 4\,106$ Å, suivie d'un spectre continu débutant vers $4\,100$ Å. Le spectre d'émission de cette lamé comporte une première bande faible qui présente cinq maxima correspondant bien aux cinq raies étroites observées avec la lamé *a*. Il comporte de plus, une deuxième bande large plus intense et présentant des maxima plus ou moins prononcés. Ceux qu'on

peut identifier avec certitude correspondent aux longueurs d'onde suivantes : $\lambda = 4094$; 4107 ; 4116 ; 4133 ; 4160 et $4198 \text{ \AA}$. Ce spectre complexe d'émission est représenté avec le spectre d'absorption sur la figure 3.

Il est à noter que ces spectres ont été obtenus sur plaque photographique avec des poses du même ordre, de sorte que les intensités obtenues d'après l'enregistrement des spectrogrammes sont comparables sur les trois figures.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS. — A la T. He. L., nous avons observé, dans différentes lames de CuI, un grand nombre de raies d'absorption qui n'apparaissent pas pour toutes les lames, mais dont les longueurs d'onde sont bien définies. A la T. A. L., par contre, les lames de CuI ne présentent généralement qu'une ou deux raies, les autres raies se confondent avec le spectre continu. Toutefois, les raies et les rayons manquants ⁽²⁾, qui apparaissent aux deux températures, ont respectivement les mêmes longueurs d'onde. Nous croyons donc légitime de comparer les raies d'émission à la T. A. L. avec les raies d'absorption observées à la T. He. L.

Dans ce cas, il y a lieu de noter que les raies d'émission se divisent en deux groupes : α . des raies dont la position est voisine des raies d'exciton observées par absorption; β . des raies ou bandes qui se placent dans une région spectrale où aucune absorption n'est observée. Enfin, il semble y avoir également des raies d'absorption (γ) qui ne correspondent pas à des raies d'émission (*fig. 4*). Les raies (α) sont généralement assez fines. Elles sont légèrement décalées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux raies d'absorption ($6 \text{ \AA}$ à 10 cm^{-1}). Il est probable que ces raies qui correspondent à une quasi résonance sont dues à l'annihilation d'excitons non polarisés. L'interprétation des raies (β) n'est pas certaine. Il paraît plausible d'admettre qu'elles correspondent à l'annihilation d'excitons captés ou polarisés. Mais, on pourrait également se demander si elles ne sont pas dues à des transitions autorisées en émission et interdites en absorption ou enfin à des centres luminogènes. Il est intéressant de noter que les raies (β) sont intenses dans une lame fondue épaisse, alors que les raies de quasi résonance (α) le sont dans des lames minces sublimées. Ces dernières lames ont une structure plus granuleuse. Il est possible que l'exciton soit annihilé après un parcours relativement court, sous l'influence des parois des grains et avant d'être capté ou de polariser notablement le réseau. Dans les lames fondues et plus épaisses, le parcours de l'exciton serait plus long et la probabilité de captation avec polarisation serait plus grande.

Il est encore intéressant de noter que dans la lame *a* la raie $4093 \text{ \AA}$ n'apparaît pas en absorption, mais elle apparaît en luminescence ! Notons

encore que la bande d'émission à $\sim 4\,200\text{ \AA}$ est voisine de la position de la raie $n = 1$ des séries publiées précédemment.

Deux des lames utilisées viennent d'être étudiées à la T. He. L.; les résultats obtenus font l'objet d'une Note au *Journal de Physique*.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(¹) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2540.

(²) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 238 et 1588.

(³) Voir les communications de MM. GRILLOT, ARKHANGUELSKAÏA et P. P. FEOFILOV; P. P. FEOFILOV, S. NIKITINE, G. PERNY, M. SIESKIND et R. REISS, *Colloque de Luminescence de Paris*, mai 1956 (à paraître au *Journal de Physique*).

CATALYSE. — *Oxydation du méthane en phase homogène, par l'air ou l'oxygène « activé » sur platine incandescent*. Note (*) de MM. CHARLES EYRAUD, BARTHÉLÉMY DOMANSKI et PAUL BUSSIÈRE, présentée par M. René Perrin.

D'après de nombreux auteurs (¹), (²), (³), un adsorbat peut revenir à la phase gazeuse suivant l'un des deux schémas :

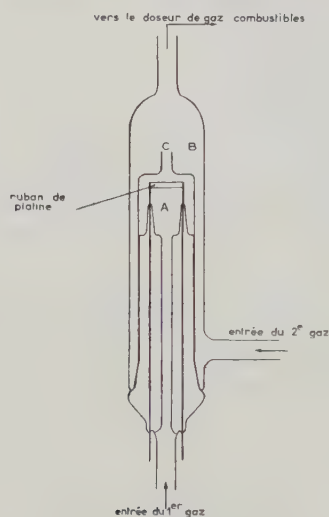
- a. adsorption activée $\rightarrow$ adsorption de van der Waals $\rightarrow$ gaz normal;
- b. adsorption activée $\rightarrow$ gaz actif $\rightarrow$ gaz normal.

L'adsorbat qui revient à la phase gazeuse par la seconde voie possède une forte activité. La réaction ne se limite donc pas seulement à la surface du catalyseur, mais se continue dans la phase gazeuse avoisinante. L'étendue de cet espace dépend de la durée de vie de la forme active du gaz. Si cette durée est suffisante, on peut réaliser des réactions assez loin de la surface des masses de contact, par exemple en faisant rencontrer deux gaz après passage sur le catalyseur de l'un d'entre eux seulement.

Il a été possible de mettre en évidence, à grande distance du catalyseur, de telles individualités activées (⁴), (⁵), (⁶). G. F. Hüttig et L. Zagar (⁷), (⁸) obtiennent une combustion appréciable de l'oxyde de carbone après passage de l'oxygène seul sur des masses de contact à base de platine, bien qu'un mécanisme de catalyse purement hétérogène ait seul été avancé par I. Langmuir (⁹). W. Davies (¹⁰) propose également un mécanisme hétérogène pour la combustion catalytique du méthane sur platine. Nous avons montré par ailleurs (¹¹) que dans certaines conditions une faible partie du combustible s'oxyde à proximité d'un filament de platine suivant un processus qui peut s'apparenter à celui d'une flamme de méthane.

Le montage représenté par la figure 1 permet de mettre en évidence l'existence d'une combustion en phase homogène à une distance de quelques centimètres du catalyseur. Celui-ci est un ruban de platine spectrographiquement pur, de 2 mm de largeur, 20 mm de longueur et 0,02 mm d'épaisseur, soudé électriquement sur deux électrodes en tungstène et

placé dans l'enceinte A. L'ensemble est disposé de telle sorte qu'un seul des deux gaz soit admis au contact du métal, l'autre étant introduit directement en B. Le mélange se fait au sommet du capillaire C, dont les dimensions sont calculées de manière à empêcher toute diffusion sensible des



gaz de B vers A. Les quantités de méthane brûlées sont déterminées au moyen d'un doseur précis de gaz combustibles ⁽¹²⁾. Les débits d'air, d'oxygène ou de mélange sont toujours de 10 l/h, celui du méthane de 0,3 l/h. Le filament est chauffé à 1 350° C par une batterie d'accumulateurs, et sa température est mesurée par un micropyromètre Ribaud. Nous obtenons les résultats suivants :

Gaz admis sur le catalyseur (A).	Gaz admis en B.	Taux de combustion (%).
Air + 3 % de CH ₄	Rien	79
O ₂ + 3 % de CH ₄	Rien	81
Air	Méthane	7
Oxygène	Méthane	7
Méthane	Air	0

Ces résultats montrent clairement qu'il existe une combustion en phase homogène lorsque le comburant seul passe sur le catalyseur. Il est à présumer que dans la combustion catalytique mettant en cause le mélange comburant-combustible sur platine à haute température, le mécanisme de réaction en phase homogène participe pour une bonne part, sinon pour la totalité, au phénomène de combustion.

Une prochaine publication s'attachera à décrire les mécanismes possibles de la réaction de post-combustion que nous avons mise en évidence, et s'efforcera de chercher la part qui revient à ce processus dans la combustion catalytique mettant en cause simultanément tous les éléments.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(¹) H. S. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1931, p. 578; *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 1932, p. 137.

(²) J. E. LENNARD-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 1932, p. 341.

(³) W. HUNSMANN et G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, **4**, Springer Verlag, Wien, 1943, p. 405.

(⁴) N. J. KOBOSEW et W. L. ANOCHIN, *Z. Phys. Chem.*, **13**, 1931, p. 63.

(⁵) M. W. POLYAKOW, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, **3**, 1932, p. 201.

(⁶) P. N. KOCHANENKO, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **9**, 1938, p. 93; *Chem. Zbl.*, **1**, 1939, p. 2717.

(⁷) G. F. HUTTIG et L. ZAGAR, *Monatsh.*, **79**, 1948, p. 581.

(⁸) L. ZAGAR, *Monatsh.*, **80**, 1949, p. 702.

(⁹) *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 1922, p. 621.

(¹⁰) *Phil. Mag.*, **21**, 1936, p. 513.

(¹¹) C. EYRAUD, P. BUSSIÈRE et B. DOMANSKI, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1956 (sous presse).

(¹²) B. DOMANSKI, Ch. EYRAUD et A. JOURDAN, *Chimie analytique*, 1956 (sous presse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un effet du Nickel de Raney rendu sélectif par l'aluminate de sodium*. Note de M. ÉTIENNE SZARVASI (¹), présentée par M. Marcel Delépine.

L'aldéhyde tétrahydrofurfurylique paraît être intéressant comme intermédiaire de synthèse. Actuellement, la seule préparation valable de ce produit est basée sur l'oxydation de l'alcool tétrahydrofurfurylique (²). Il nous a paru intéressant d'étudier l'hydrogénation directe du furfural dont la fonction aldéhyde est protégée sous forme de diacétate.

On sait que les diacétates d'aldéhydes ou acytals, sont des combinaisons assez labiles, permettant la régénération de l'aldéhyde de départ, souvent même par simple chauffage. Dans certaines réactions, l'acetal peut même être utilisé à la place de l'aldéhyde libre. Aussi, plusieurs auteurs avaient déjà entrepris l'étude de l'hydrogénation du diacétate du furfural.

Scheibler, Sotscheck et Friese (³) rapportent un rendement élevé dans l'hydrogénation du diacétate du furfural, en présence d'oxyde de platine, en solution dans de l'acide acétique ou l'éther. Seulement, le point d'ébullition indiqué pour le diacétate de tétrahydrofurfural est trop bas (E_{20} 133°) et on est en droit de se demander si le produit obtenu n'est pas souillé par le diacétate de furfural de départ.

Burdick et Adkins (⁴) ont également étudié cette hydrogénation, en présence de Nickel sur Kieselguhr. Le rendement en diacétate de tétrahydrofurfural, dans ces conditions, ne dépasse pas 24 %. Plus récemment, Hinz, Meyer et Schücking (⁵) rapportent leur échec lors de l'hydrogénation du diacétate de furfural en diacétate de tétrahydrofurfural, en présence de Nickel de Raney et en solution dans l'éther. La fonction acetal n'a pas assuré la protection du groupe aldéhydique et le produit de l'hydrogénation n'est composé que par l'acétate de furfuryle.

Or, nous avons trouvé que le diacétate de furfural se transforme, avec un rendement de l'ordre de 72 %, en le diacétate de l'aldéhyde saturée $C_9H_{14}O_5$, par hydrogénation en présence d'un nickel de Raney rendu sélectif par addition d'une faible quantité d'aluminate de sodium. Le nickel utilisé est préparé à partir d'un alliage Raney, une seule fois attaqué par la soude. L'hydrogénation s'effectue pratiquement sans solvant, en présence d'une faible quantité d'acide acétique glacial. La quantité de nickel de Raney utilisée est de 4,5 à 18,5 % par rapport au poids du diacétate à hydrogéner. L'aluminate de sodium ajouté représente environ 5 % du poids du nickel de Raney. L'addition de l'aluminate pourrait être remplacée par un lavage moins poussé du catalyseur brut, mais, dans ce cas, il serait malaisé de déterminer la quantité d'aluminate restant dans le catalyseur. Le volume de l'acide acétique employé est égal ou inférieur au poids du catalyseur. La température optima est de 88°-98°. La pression exerce relativement peu d'influence, elle doit être de l'ordre de 100 kg, mais, même sous une pression relativement faible (40 kg) on obtient des rendements satisfaisants.

EXPÉRIMENTAL. — On chauffe dans un autoclave de 1 l sous une pression d'hydrogène de 79 kg/cm², à une température comprise entre 88-98°, 108 g (1 mol/1,87) de diacétate de furfural en présence de 5 cm³ d'acide acétique glacial, de 5 g de nickel de Raney et de 0,25 g d'aluminate de sodium. Après 1 h 30 de réaction, la chute de pression d'hydrogène est de 29 kg/cm² (la chute de pression attendue étant de 28,1 kg/cm²). On extrait alors le mélange réactionnel de l'autoclave, on le sépare du catalyseur par essorage et l'on distille le filtrat sous une pression de 4,5 mm de mercure. On obtient :

15,5 g de têtes passant de 27° C à 92° C;

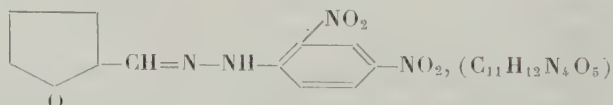
79,5 g d'un liquide incolore passant entre 104° C à 105° C.

Le diacétate de tétrahydrofurfural obtenu est pur. Les constantes physiques de l'échantillon redistillé pour l'analyse sont les suivantes : E_D^{20} 99-101°; d_4^{20} 1,1687; n_D^{18} 1,4455.

Analyse. — $C_9H_{14}O_5$, calculé %, C 53,45; H 6,97; trouvé %, C 53,38; H 6,84.

Il est connu, en série furannique, que la fonction aldéhyde s'hydrogène plus aisément que le noyau. Or, dans le cas présentement décrit, c'est l'inverse qui se produit avec un catalyseur que l'on aurait pu supposer peu actif.

Le diacétate de tétrahydrofurfural chauffé avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine (dans l'acide sulfurique, 5 mn à 60°) se transforme en la dinitro-2.4 phénylhydrazone du tétrahydrofurfural

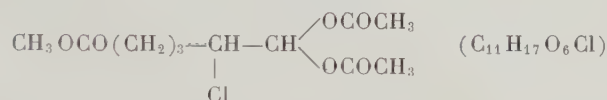


Ce produit, deux fois recristallisé dans l'alcool, fond. sous un microscope

à platine chauffante à 113-115°, et est analytiquement pur. Trouvé %, C 47,2; H 4,47; N 19,62; O 28,61, au lieu de C 47,14; H 4,31; N 19,99; O 28,54 calculé pour $C_{41}H_{42}N_4O_5$. La teneur en oxygène est déterminée expérimentalement.

Dans la bibliographie (³) deux dinitro-2.4 phénylhydrazones du tétrahydrofurfural se trouvent décrites : l'une, jaune, F 135-136° et l'autre, rouge, F 204°. Notre échantillon représente un mélange des deux isomères, avec prépondérance de la forme rouge car le point de fusion dans un tube capillaire de notre échantillon une fois recristallisé, est F 194-200°. On n'observe aucun changement de l'échantillon au voisinage de 135°. Il existe dans ce cas une différence considérable entre les points de fusion observés sous le microscope à platine chauffante et ceux étudiés dans un tube capillaire.

Diacétate de l'aldéhyde δ-acétoxy α-chlorovalérianique :



En faisant réagir le diacétate de tétrahydrofurfural avec le chlorure d'acétyle dans le but d'ouvrir le noyau, on obtient un liquide visqueux, se transformant en cristaux blancs, auquel nous attribuons pour le moment la formule du diacétate de l'aldéhyde δ-acétoxy α-chlorovalérianique. Le rendement peut atteindre 84-85 %, mais malheureusement, dans un grand nombre d'opérations, conduites dans des conditions identiques, nous ne récupérons que le produit de départ. La cause de ces insuccès reste à expliquer.

EXPÉRIMENTAL. — On chauffe à reflux pendant 15 heures, dans un appareil protégé de l'humidité :

27 g (mol/7,5) de diacétate de tétrahydrofurfural; 42 g (mol/1,87) de chlorure d'acétyle distillé et 0,05 g de Cl_2Zn .

Le mélange réactionnel noir est soumis à une distillation sous vide. On chasse d'abord le chlorure d'acétyle, puis on récupère 3,5 g de diacétate de tétrahydrofurfural de départ, puis on obtient 27,5 g de liquide incolore très visqueux, de consistance huileuse, devenant cristallin à la longue.

Rdt 84,5 % (Rdt th. 32,6 g) compte tenu des 3,5 g de produit de départ récupérés.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène et dans l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'alcool. Il réduit à chaud une solution ammoniacale de nitrate d'argent, avec formation de miroir d'argent. $\bar{E}_3$ 147-149° n_D^{21} 1,449 d_4^{23} 1,2017; Rm calculé 62,83; trouvé 62,62.

Cristaux blancs F 35-36° (microscope à platine chauffante).

Analyse. — $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$. Calculé % : C 47,06, H 6,10, Cl 12,62; trouvé % : C 47,55, H 6,11, Cl 12,51.

(¹) Avec la collaboration technique de M. Claude Letourneur.

(²) CHRISTOPHER, WILSON, *J. Chem. Soc. London*, 1945, p. 52-57 ; BREMNER, COATS (*Imperial Chemical Ind. Ltd.*) Brevet anglais N° 593617 du 21.10.47.

(³) *Ber. d. deutsch. chem. Gesels.*, 57, 1924, p. 1443.

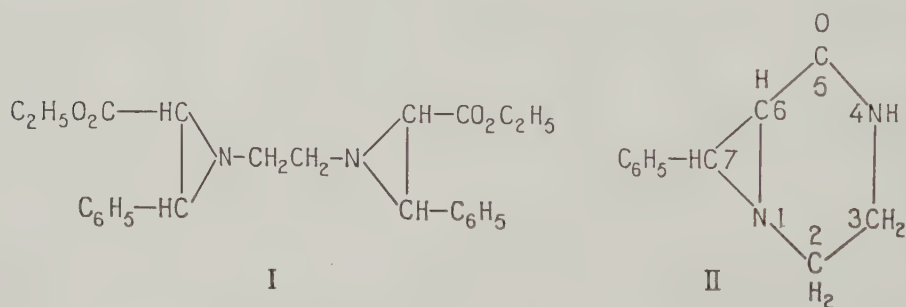
(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 438-442.

(⁵) *Ber. d. deutsch. chem. Gesels.*, 76 B, 1943, p. 676-689.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation d'un dérivé du diaza-1.4 norcarane.*

Note (*) de MM. HENRI MOUREU, PAUL CHOVIN et LOUIS PETIT, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'étude systématique de l'action des amines primaires sur les esters α -halogénés α , β -éthyléniques que nous avons entreprise (¹), (²), action qui conduit essentiellement à des dérivés de l'éthylène imine, nous a incités à examiner le couple éthylène diamine α -bromocinnamate d'éthyle. En effet, la structure particulière de cette amine laissait prévoir deux possibilités de comportement : elle aurait pu soit réagir deux fois comme une amine primaire, donnant alors naissance à un dérivé de l'éthane comportant deux cycles éthylène imine, I, soit réagir normalement par une seule de ses extrémités et, par suite de l'action bien connue des amines primaires sur les esters, fermer un cycle amidique par l'autre extrémité en donnant un dérivé du bicyclo [1, 0, 4] diazaheptane, le céto-5 phényl-7 diaza-1.4 norcarane, II.

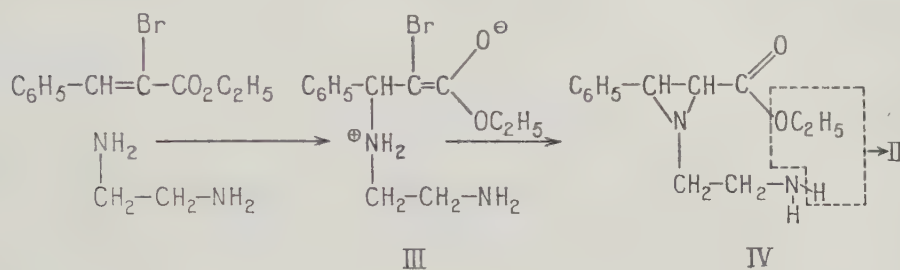


L'expérience a montré que la réaction était très complexe et donnait naissance à de nombreuses résines. Le seul produit qu'il ait été possible d'en retirer, d'ailleurs avec un rendement médiocre de 16 %, s'est révélé être II, premier représentant, à notre connaissance d'une nouvelle classe de composés bicycliques.

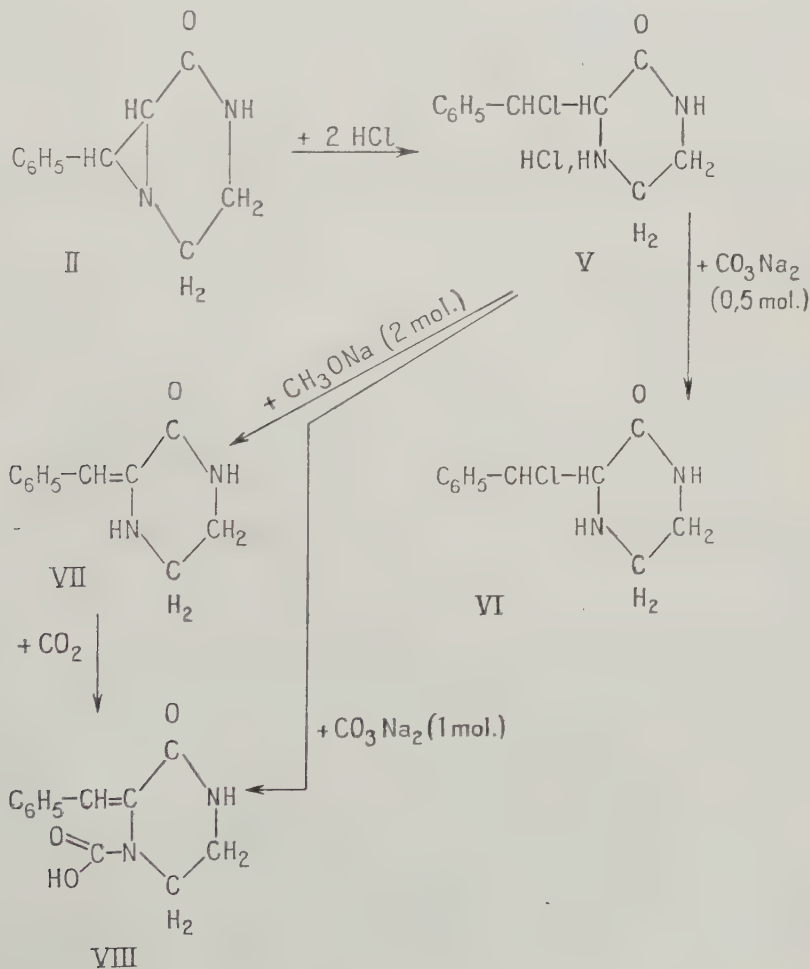
La structure de ce composé résulte des considérations suivantes.

Tout d'abord, l'application des règles établies précédemment (³) laisse prévoir cette architecture, le composé d'addition primaire, III, perdant, après réarrangement, HBr pour donner IV comme intermédiaire vraisemblable non isolé.

Par ailleurs, l'action de l'acide chlorhydrique anhydre sur II en ouvre le cycle, comme il est normal pour les composés de ce type, et conduit au chlorhydrate chloré, V.



L'ion Cl⁻ de ce chlorhydrate se laisse éliminer facilement par un équivalent de carbonate de sodium en solution aqueuse, pour donner la base chlorée VI.



Mais si, dans cette réaction, on utilise non plus une demi-molécule d'agent alcalin, mais une molécule, on arrache en même temps le second atome de chlore, ce qui prouve qu'il n'est pas très solidement fixé à ce squelette. Il est d'ailleurs curieux de constater que ce n'est pas la benzalcétopipérazine attendue, VII, qui se forme lors de cette action, mais un composé d'addition avec l'anhydride carbonique, que nous formulons comme un acide carbamique, VIII.

Un essai d'obtention du dérivé VII a été tenté en substituant le méthylate de sodium au carbonate. Il s'est soldé par un échec, seules des résines ayant été formées. Par contre, c'est à nouveau l'acide carbamique VIII qui se forme, si, postérieurement à l'action du méthylate, on sature le milieu par un courant de gaz carbonique.

Ainsi, l'action de l'éthylène diamine sur l' α -bromocinnamate d'éthyle peut être considérée comme tout à fait régulière, bien qu'entraînant une complication par la fermeture d'un second cycle qui se trouve alors accolé au cycle éthylène iminique. Ces observations renforcent encore le caractère anormal du comportement de la phénylhydrazine, tel qu'il a été exposé dans une Note précédente ⁽³⁾.

(*) Séance du 10 septembre 1956.

(¹) H. MOUREU, P. CHOVIN, M. GAREIN et J. VENTRILLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 296; H. MOUREU, P. CHOVIN et L. PETIT, *ibid.*, 1952, p. 443; H. MOUREU et P. CHOVIN, *ibid.*, 1953, p. 586.

(²) H. MOUREU, P. CHOVIN et L. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1573.

(³) H. MOUREU, P. CHOVIN et L. PETIT, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1954.

GÉOLOGIE. — *Tectonique des environs d'Angoulême.*

Note de M. **ANDRÉ CHASSIN**, présentée par M. Pierre Pruvost.

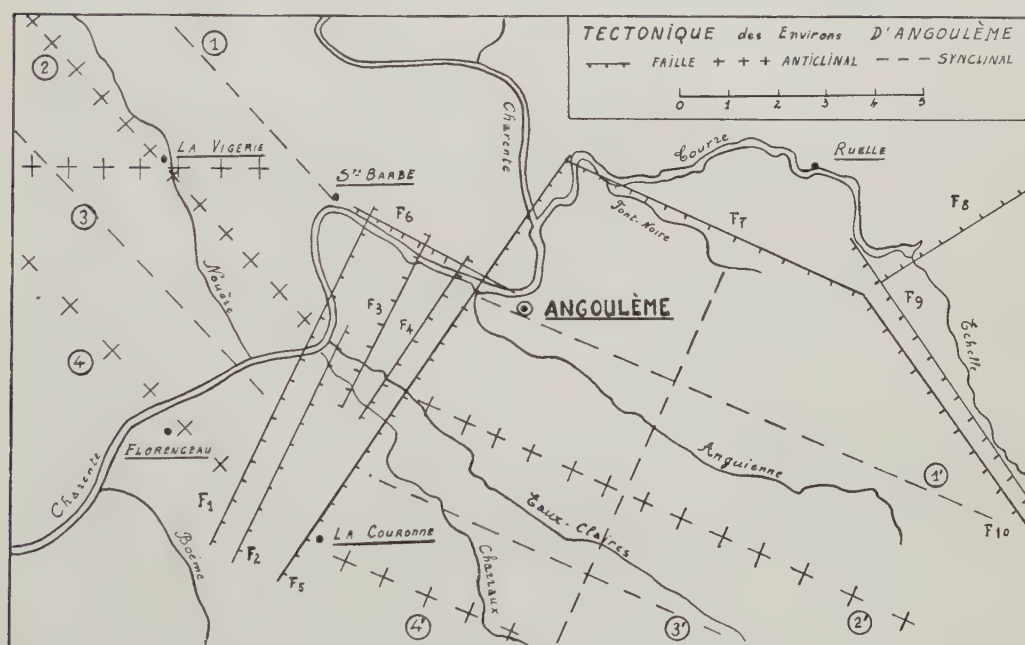
Au cours des années 1953-1954, j'ai été amené à faire des recherches sur la tectonique d'Angoulême, qui ont mis en évidence les faits suivants :

1. *Accidents antécénomaniens.* — Au Nord et à l'Ouest d'Angoulême, le Jurassique (Kimméridgien et Portlandien) est affecté par des plissements orientés N40-50° W. Ce sont : l'anticlinal de Balzac; le synclinal (1) d'Asnières-Sainte-Barbe; l'anticlinal (2) de la Vigerie-Linars; le synclinal (3) de Saint-Saturnin; l'anticlinal (4) de Trois-Palis. Ces accidents présentent des pendages accusés vers le Sud-Ouest, mais très médiocres vers le Nord-Est : les plis sont, le plus souvent, des monoclinaux, particulièrement nets au Nord-Ouest d'Angoulême.

A la côte Sainte-Barbe, les lumachelles virguliennes ont un pendage de 5 à 6° vers le Sud-Ouest et supportent des grès verts cénomaniens

inclinés seulement de 1 à 2° dans la même direction. La discordance est évidente et nous indique que les plissements visibles dans le Jurassique sont antécénomaniens. Nous confirmons ainsi les anciennes observations de Coquand ⁽¹⁾ et nous retrouvons un peu amortie, à l'Ouest d'Angoulême, la discordance décrite par Ph. Glangeaud ⁽²⁾ à Mareuil-sur-Belle et Saint-Cyprien.

Les plissements antécénomaniens ont épousé, dans leur ensemble, les grandes lignes structurales Nord-Ouest-Sud-Est des chaînes carbonifères. Cependant, à la Vigerie, on remarque un anticlinal Est-Ouest dont la direction est celle d'autres accidents antécénomaniens décrits par G. Mathieu ⁽³⁾ dans le détroit poitevin, par G. Waterlot ⁽⁴⁾ dans le Jurassique de La Rochelle (anticlinal de la Repentie).



2. *Accidents tertiaires.* — Au Sud d'Angoulême, le Crétacé est plissé suivant une direction N 60-70° W. On distingue : le synclinal (1') d'Angoulême-Soyaux; l'anticlinal (2') des Eaux-Clares-Puymoyen; le synclinal (3') de Breuétty-Giget; l'anticlinal (4') de la Couronne-Vœuil. Une cuvette synclinale, d'axe perpendiculaire aux plis précédents est nette au Sud-Est d'Angoulême.

D'autre part, grâce à l'existence de niveaux repères (argiles tégulines et sables jaunes à *Pyonodonta biauriculata* et *Exogyra columba*) de nombreux contacts anormaux ont été localisés dans le cénomanien et les directions de failles déterminées, en accord avec les observations de R. Facon ⁽⁵⁾.

Un premier système de failles (faille F_5 de la Couronne-Saint-Cybard, faille F_7 de la Font-Noire, failles en escalier F_8 et F_{10} de l'Échelle) délimite un bloc affaissé dans lequel se situe Angoulême. Le rejet des failles est tel que le Turonien de la ville, qui affleure à 90 m, se trouve à la même altitude que le Jurassique, au Nord de la Font-Noire.

D'autres failles ont provoqué de petits effondrements (failles en escalier F_1 et F_2 de la Pinotière-Basseau, faille F^3 de Petit-Grelet, faille F_6 d'Angoulême-les Planes) ou des horsts, tel celui de Petit-Grelet, ou encore des résurgences, comme celle de la Touvre.

3. *Signification des accidents, explication mécanique.* — Morphologiquement, il y a deux régions distinctes, dues à la tectonique, dans les environs d'Angoulême :

1° Au Nord et à l'Ouest d'Angoulême, une région doucement plissée, résultant d'ondulations qui ont engendré fréquemment des plis monoclinaux dans les calcaires marneux du Jurassique (plis orientés N 40-50° W).

Nous donnons l'explication suivante de ces faits : dans cette région jurassique, les ondulations ont rencontré assez rapidement le promontoire granitique du Massif Central s'avancant, de Nontron à Montembœuf, d'où une structure en marches d'escalier du Jurassique butant contre la faille du Massif de l'Arbre (Micaschistes à la cote 345 m).

2° Au Sud d'Angoulême, un champ de fractures dans le Crétacé et plus particulièrement dans le Cénomanién, très hétérogène. Ces fractures délimitent un vaste bloc affaissé et plissé suivant une direction N 60-70° W.

Les mouvements tertiaires (qui doivent être une onde amortie, sur le bord Nord du bassin d'Aquitaine, de la phase principale des mouvements pyrénéens) responsables de ces faits ont provoqué une torsion des sédiments secondaires, qui a été suivie du décrochement des plis antécénomaniens dans une région de moindre résistance : celle du contact Jurassique-Crétacé. Ainsi s'explique le changement brusque de la direction des plissements, au niveau du cours de la Charente, en aval d'Angoulême.

Cette torsion a été accompagnée d'effondrements et de rejeux de failles plus anciennes. Ces dislocations, sensiblement orthogonales expliquent les tracés des vallées : celles de la Font-Noire, de l'Échelle, méandres de la Charente, en aval de son confluent avec la Touvre. Enfin, le compartiment effondré entre ces failles a été plissé, par la poussée venant du Sud, suivant deux directions orthogonales (celles correspondant aux actions des composantes rectangulaires de la poussée). Au Sud-Sud-Est d'Angoulême, s'est ainsi formée une cuvette synclinale d'axe Nord-Est-Sud-Ouest perpendiculaire aux directions N 60-70° W.

(¹) *Description physique géologique, paléontologique et minéralogique du département de la Charente*, 1, 1858, p. 288.

(²) *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 11, n° 70, 1899-1900.

(³) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1057.

(⁴) *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 231, 1950, p. 91.

(⁵) *Rev. géographique Ouest*, n° 3, 1954, p. 290-295.

GÉOLOGIE. — *Présence de l'étain sur la bordure occidentale du Massif du Saint-Guiral (Cévennes méridionales)*. Note de MM. **HENRI VINCENNE** et **HUBERT PELISSONNIER**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A 4 km au Nord-Nord-Est de Saint-Jean-du-Bruel (Aveyron), près du Mas-Aubert, au point ($x = 684,00$, $y = 195,55$), existent d'anciens travaux miniers, dits du Coulet-Bas, ouverts sur des indices de mispickel.

La minéralisation s'y présente au sein des schistes primaires, sur une grande faille, de direction Nord-Est-Sud-Ouest, qui limite plus au Nord-Est le massif primaire du premier gradin caussenard. Elle se compose en majeure partie de mispickel dans une gangue de quartz et tourmaline. Certains échantillons montrent une paragenèse plus complexe comprenant pyrite, cassitérite, blende, stannine, galène, bournonite, chalcopyrite, cuivre gris.

Dans le minerai, la cassitérite très claire est représentée seulement par des résidus de quelques dixièmes de millimètres, corrodés par les sulfures. Mais nous l'avons retrouvée ensuite dans une batée faite à quelques centaines de mètres en aval du gisement.

La stannine appartient à la variété normale peu polarisante. Elle forme le plus souvent des inclusions de quelques microns dans la blende. Au voisinage des résidus de cassitérite, des plages plus importantes, intimement mêlées de chalcopyrite, dépassent le demi-millimètre.

L'étude des rapports entre les différents minéraux a permis de préciser l'ordre de cristallisation :

1° tourmaline, quartz, mispickel, pyrite, cassitérite;

2° blende, stannine;

3° galène, cuivre gris et chalcopyrite, bournonite.

Des dislocations intimes, bien visibles sur le mispickel et le quartz, parfois cimentées par de la sidérose, soulignent le rejeu ultérieur de la fracture où se localise la minéralisation.

Ainsi existe-t-il, sur la bordure Ouest du massif du Saint-Guiral, une minéralisation de température élevée qui tranche nettement avec les minéralisations plombo-zincifères de la région.

Le caractère pneumatolytique du début de la minéralisation permet de la supposer en rapport avec une couple batholitique d'âge hercynien située en profondeur et adjacente au Massif du Saint-Guiral.

Cette minéralisation n'est d'ailleurs pas exceptionnelle : à 1 km au Sud-Ouest du Coulet-Bas, les travaux de la Brunelerie, que nous n'avons pas visités, ont fourni un minerai riche en mispickel analogue à celui du Coulet-Bas; et à 3 km au Sud du même point, affleurent dans la Combe Donnat, au point ($x = 684,200$; $y = 192,200$), de petites occurrences d'un minerai dont la paragenèse comprend : mispickel, pyrite, marcasite, galène, blende, chalcopryrite, stannine.

Dans de telles perspectives, le caractère stannifère de cette minéralisation, inconnue jusqu'à présent, paraît devoir être souligné.

BOTANIQUE. — *Sur les variations phyllotaxiques du Stapelia hirsuta.*

Note de M. **LUCIEN PLANTEFOL**, présentée par M. Roger Heim.

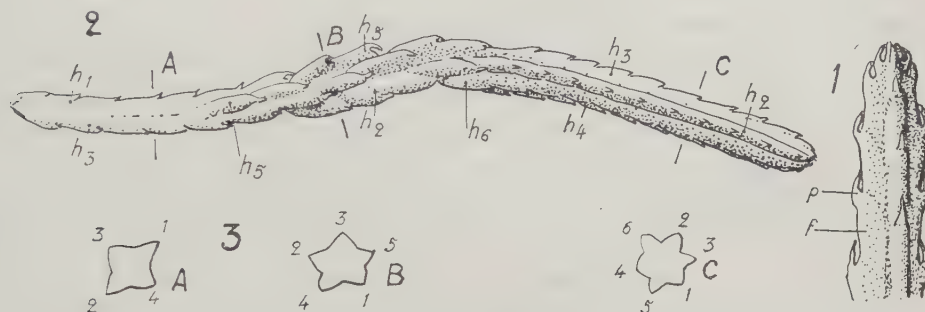
Le *Stapelia hirsuta*, normalement à 4 hélices foliaires, peut en présenter anormalement 5 ou 6, réalisant des dispositions dont la théorie des hélices foliaires multiples peut seule expliquer la variation.

Les *Stapelia* sont des Asclépiadacées cactoïdes dont l'importance pour les problèmes de la phyllotaxie est considérable. Comme le montre chez diverses espèces et surtout vers la pointe du rameau la forme foliaire très bien délimitée, les feuilles se développent plaquées contre la tige, faisant corps avec celle-ci et soudées entre elles en un manchon. Seule une pointe foliaire se trouve détachée de l'axe épaissi; cette pointe, chlorophyllienne quand la feuille est jeune, se dessèche par exemple chez le *Stapelia hirsuta* L., marquant de paillettes blanches le bord des lignes de feuilles qui forment des côtes (fig. 1). Le caractère foliaire est confirmé par la présence d'aisselles qui peuvent être fertiles : le développement du bourgeon axillaire donne la ramification fournissant une plante cespiteuse à rameaux souvent dressés, ou une fleur isolée et plus souvent une petite inflorescence. L'organisation est donc celle d'une cactée à côtes; mais la pointe foliaire desséchée unique n'offre pas la possibilité de faire, dans son interprétation, une erreur analogue à celle qu'on a faite pour les aiguillons des Cactacées.

Les feuilles sont disposées suivant des *orthostiques* parfaites qui sont généralement au nombre de 4 et la section d'un rameau s'inscrit dans un carré (fig. 3 A). Deux orthostiques opposées donnent simultanément 1 feuille nouvelle; les 2 orthostiques intercalaires fournissent les 2 feuilles suivantes et ainsi de suite alternativement : on est donc en présence d'une disposition foliaire *opposée décussée*.

Les exemples classiques de cette disposition, pour des plantes à feuilles morphologiquement indépendantes les unes des autres et espacées du fait de l'élongation de la tige, sont fournis par le Lilas (*Syringa vulgaris* L.)

ou le Troène (*Ligustrum vulgare* L.). Mais en fait la disposition phyllotaxique est toute différente, comme le montre l'étude, absolument indispensable, des anomalies que peuvent réaliser les plantes comparées. Car s'il intervient, dans la constitution de la tige feuillée, des unités phyllotaxiques dont le fonctionnement normal ne saurait révéler l'existence, la variation la plus simple qui se puisse réaliser est la variation d'une unité : l'addition d'une unité supplémentaire.



Stapelia hirsuta. — 1. Pointe d'un rameau normal; feuilles opposées disposées suivant 4 orthostiques; *f*, masse principale de la feuille; *p*, pointe foliaire.

2. Un rameau anormal : 4 hélices foliaires à la base, 5 dans la partie moyenne, 6 au sommet. Remarquer la torsion des côtes dans la partie à 5 hélices foliaires. Les hélices primitives du rameau sont numérotées de 1 à 4. *h*₅, naissance de la 5^e hélice, par intercalation entre les hélices 1 et 3. *h*₆, naissance de la 6^e hélice (par division de l'hélice 4). — $\times 0,7$.

3. Sections transversales du rameau dans les trois zones successives, avec indication du numéro des hélices.

On sait que des rameaux de Lilas ou de Troène, et surtout des rejets de souche peuvent anormalement porter au lieu de verticilles de 2 feuilles, des verticilles de 3 feuilles (¹). La décussation qui accompagne les verticilles normaux à 2 feuilles est remplacée par l'*intercalation* exacte des feuilles d'un verticille à l'autre. Le rameau normal présentait 4 *orthostiques foliaires*, le rameau anormal en présente 6. On ne trouve jamais un rameau de Troène ou de Lilas avec 5 orthostiques foliaires et le fait s'explique parce que l'orthostique ne correspond pas dans ces cas à la réalité phyllotaxique. L'unité dont la tige s'est augmentée dans l'anomalie, c'est une *hélice foliaire* qui, ajoutée aux 2 normales, donne une tige à 3 hélices. Le fonctionnement de ces 3 hélices qui demeure synchrone fournit des verticilles de 3 feuilles et l'intercalation des zones actives, sur l'anneau initial, conduit à la disposition suivant 6 orthostiques.

Chez les *Stapelia*, l'organisation phyllotaxique est toute différente : la tige normale comporte 4 hélices foliaires redressées en orthostiques et dont chacune constitue une des côtes de la tige : l'*anneau initial* ne fonctionne pas d'une manière synchrone dans ses diverses zones, four-

nissant un verticille de 4 feuilles, mais alternativement suivant 2 plans orthogonaux, et les 2 feuilles opposées ne constituent pas un verticille.

La plus faible variation numérique de la phyllotaxie réalisée chez les *Stapelia* est l'addition d'une hélice foliaire nouvelle; elle intercale une côte supplémentaire entre les 4 côtes normales. Comme nous passons de 2 à 3 hélices foliaires avec le Lilas par addition d'une unité phyllotaxique, nous passons de 4 à 5 hélices foliaires, c'est-à-dire de 4 à 5 côtes, chez le *Stapelia*. Chez un *Stapelia hirsuta* j'ai pu observer 15 fois cette modification sur une même plante (fig. 2).

Dans le point végétatif normal, donnant 4 côtes, les 4 secteurs sont rigoureusement spécialisés : 2 secteurs opposés de l'anneau initial sont simultanément dans la phase d'édification foliaire, tandis que les 2 autres sont dans la phase de restauration. L'introduction d'un 5^e secteur dans l'anneau initial déséquilibre le fonctionnement : d'une part il n'y a plus synchronisme dans 2 secteurs opposés, c'est-à-dire des groupes de 2 feuilles au même état de développement; d'autre part les feuilles d'une même hélice foliaire ne sont plus disposées suivant une orthostique comme à la base du rameau, mais suivant une hélice de pas très allongé. La modification produite est donc très apparente.

Mais chez le *Stapelia hirsuta* qui a présenté ces anomalies, l'état ainsi réalisé ne paraît pas stable jusqu'à la fin du développement du rameau : le passage à 5 hélices foliaires annonce celui à 6 hélices foliaires (fig. 2). A ce stade le fonctionnement du point végétatif reprend sa régularité parfaite, les 6 hélices fonctionnant en 2 groupes synchrones; les côtes redeviennent des orthostiques; 3 feuilles sont disposées au même niveau, séparées sur les 3 autres côtes par les segments foliaires de 3 feuilles dont les pointes se détachent à un niveau supérieur.

Cet exemple apporte une série d'enseignements importants :

1^o Il matérialise, avec une grande clarté, les hélices foliaires et permet d'étudier leur naissance, souvent par division d'une hélice préexistante, la formation d'une feuille double au début de la division étant possible, parfois par intercalation d'une hélice nouvelle, parfois enfin par naissance de 2 hélices apparemment nouvelles dans le secteur où une hélice a pris fin.

2^o Il montre un cas particulier des insuffisances de la théorie du plus grand espace disponible (³); elle ne saurait expliquer que le maintien de la disposition phyllotaxique primitive et non les modifications constatées.

3^o Il affirme à nouveau que l'on ne saurait se limiter arbitrairement à l'étude phyllotaxique du cas dit *typique* pour une plante donnée. Cette étude n'apprend pas grand chose et permet également toutes les hypothèses. C'est celle des *anomalies* qui est fructueuse pour interpréter la phyllotaxie d'une espèce et éliminer les hypothèses sans valeur (²). De même l'interprétation apportée par les mêmes moyens, des dispositions foliaires

les plus diverses des plantes à feuilles, et jusqu'à celle des plantes cactoïdes, confirme combien est scientifiquement fondée la théorie des hélices foliaires multiples et de l'anneau initial.

(¹) L. PLANTEFOL, *La théorie des hélices foliaires multiples*, Paris, 1948, p. 116.

(²) L. PLANTEFOL, *Ibid.*, p. 104.

(³) R. et M. SNOW, *passim*, cf. *Endeavour*, 14, 1955, p. 190-199.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Combinaison équimoléculaire d'acide d-tartrique et d'acide l-malique dans le suc de raisin vert*. Note de MM. ALEXANDRE F. DAMANSKI, VLADIMIR C. ARSENIJEVIC et M^{me} LUCIE S. ARSENIJEVIC, présentée par M. Marcel Delépine.

Isolement à partir du suc de raisin vert, ne contenant pas plus de 5 % de sucres, d'un complexe formé par une combinaison naturelle équimoléculaire d'acide d-tartrique et d'acide l-malique.

En général, il n'existe, dans les plantes, qu'un seul antipode des acides tartrique et malique, soit à l'état libre, soit à l'état de sel. Cependant on connaît, depuis Pasteur (¹), des combinaisons équimoléculaires de bitartrate de NH₄ droit et de bimalate de NH₄ gauche. M. Delépine (²) a préparé des complexes qui sont de véritables racémiques actifs, et Timmermans, Dumont et Heuse (³) ont signalé que certains mélanges ont des propriétés de combinaisons équimoléculaires.

En étudiant la composition du suc de raisin vert, nous avons obtenu un corps dont la composition est celle d'une combinaison équimoléculaire d'acide d-tartrique et d'acide l-malique, et nous donnons ci-dessous son mode d'obtention et ses propriétés.

Mode d'obtention. — On presse du raisin vert, alors qu'il ne contient pas plus de 5 % de sucres, et l'on reçoit directement le suc dans deux volumes d'éthanol à 98 %. On laisse le mélange au repos pendant 24 h et, après filtration, on ajoute 7 cm³ d'éther par centimètre cube de suc de raisin. Il se forme deux couches, lorsque le suc contient plus de 1,5 % de sucres, et, dans ce cas, on sépare la couche inférieure, saturée en sucres. On évapore d'abord l'éther de la couche supérieure, puis on distille dans le vide, à 45-50° C, l'alcool aqueux. On dissout le résidu de la distillation dans de l'éthanol sec et l'on ajoute de l'éther sec pour éliminer les dernières traces de sucres (1 g de résidu sec, 4,5 cm³ d'alcool et 10-12 cm³ d'éther). Après 48 h, on décante la solution limpide et l'on évapore l'éther et l'alcool sous un vide léger. On reprend le résidu dans de l'acide acétique glacial (1 g de résidu pour 5 cm³ d'acide) et l'on agite énergiquement pendant 3 h à la température ordinaire. La masse cristalline, insoluble dans l'acide acétique, est purifiée par redissolution dans l'acide acétique glacial ou

dans l'acétate d'éthyle, au bain de vapeur. On filtre à chaud et l'on refroidit à 20° C. Après un séjour de 18 h à la glacière, on obtient des cristaux qu'on sépare par filtration et qu'on sèche sous vide.

On peut également recueillir le suc dans 2,3 fois son poids d'acide acétique glacial et suivre ensuite le procédé que nous venons d'indiquer.

Propriétés. — Point de fusion au bloc de Kofler : + 164-165° C. Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{20} + 8,9$ (c. + 3,1 % dans l'eau). Analyse élémentaire : calculé %, C 33,87; H 4,27; trouvé %, C 33,61 et 33,57; H 4,27 et 4,23. Hydrogènes mobiles, selon Zerevetinoff, 7, avec une erreur de 3,2 % en CH₄. Poids moléculaire déterminé par titration électrométrique, en présence de phtaléine : 283,6 et 284,2 (calculé : 284,18 pour une combinaison équimoléculaire). Le dosage de chaque acide a été fait après adsorption sur colonne d'acide silicique, selon Marvels et Rands ⁽⁴⁾. On a trouvé pour 0,2859 g de substance, 0,1524 g d'acide tartrique et 0,1357 g d'acide malique, ce qui correspond également à une combinaison équimoléculaire. Enfin, on dédouble facilement cette combinaison en préparant les sels de calcium qu'on sépare par cristallisation fractionnée.

Tous ces résultats nous laissent croire que nous avons extrait du suc de raisin vert une véritable combinaison équimoléculaire qui peut être considérée comme une association d'acide *d*-tartrique et d'acide *l*-malique. Il est probable que le suc de raisin synthétise cette combinaison à partir du glucose par un mécanisme que nous ne connaissons pas encore, mais qui dépend de la période de végétation, comme le montrent les rendements.

Nous avons vérifié, sur divers mélanges, que l'obtention de cette combinaison équimoléculaire ne dépend pas de notre mode opératoire.

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.*, 31, 1851, p. 83; 38, 1853, p. 460; BANCROFT, *J. Phys. Chim.*, 34, 1930, p. 897.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, (4), 29, 1921, p. 656.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim. belge*, 40, 1931, p. 105 et 689.

⁽⁴⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2642.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Au sujet de la variation du seuil différentiel successif de luminance, en fonction de la luminance, dans le domaine scotopique.* Note (*) de M. **RAYMOND CROUZY**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les mesures ont été faites en lumière blanche, par présentations unilocales successives et poursuivies jusqu'au voisinage du seuil absolu. Il apparaît : 1° un minimum du seuil de contraste $|\Delta L/L|_s$ pour une luminance *L* voisine de $2 \cdot 10^{-5}$ cd/m² scotopiques; 2° pour certains intervalles de luminances, des relations linéaires entre $|\Delta L/L|_s$ et $\log L$; 3° une décroissance continue de $|\Delta L|_s$, avec *L* jusqu'au seuil absolu.

Les seuils aux différents niveaux ont été déterminés par la méthode des stimuli constants dissymétriques ⁽¹⁾ : Le sujet est assis dans une pièce obscure

à 3 m d'un écran noir qui porte un disque diffusant blanc de 3° de diamètre apparent. Ce disque peut recevoir un faisceau lumineux provenant d'une lampe à incandescence dont la température de couleur est 2 840°K. A 7° au-dessus de son centre, se trouve un point rouge de faible éclat, n'émettant aucune longueur d'onde inférieure à 6 500 Å.

L'observation se fait en vision binoculaire normale et pupille naturelle, en fixant le point rouge. Après 45 mn d'adaptation dans l'obscurité, le cycle suivant (commandé par la rotation d'une came) se répète jusqu'à la fin de la séance : le disque est éclairé et pendant 2 s il conserve la luminance uniforme L , puis, en 1/50° de seconde environ, la luminance passe de L à $L + \Delta L$ (inférieure à L car ΔL est négatif), enfin, 1,6 s plus tard, l'éclairement du disque cesse et le sujet demeure au repos dans l'obscurité pendant 9,2 s. Après quoi le cycle recommence avec une autre valeur de ΔL car il existe cinq valeurs possibles du rapport $\Delta L/L$, y compris la valeur zéro qui constitue le piège. Le début de chaque cycle est annoncé 1 s à l'avance par un signal sonore et le sujet enregistre lui-même ses réponses : il a le choix entre deux boutons électriques suivant qu'il a perçu ou non une différence entre L et $L + \Delta L$ (2).

Les séances durent 2 h, durée d'adaptation comprise, et sont effectuées autant que possible aux mêmes heures de la journée.

Pour chaque valeur de la luminance initiale L , il a été fait une série d'au moins cinq séances de mesures représentant quelque 2 000 réponses réparties entre les cinq stimuli fixes. A chacun d'eux correspond ainsi une fréquence p' de réponses « oui ». A ces valeurs brutes, on applique la correction préconisée par H. R. Blackwell (3) : si, au cours de la série considérée, la fréquence des erreurs sur le piège a été C , la fréquence correcte à retenir est $p = (p' - C)/(1 - C)$.

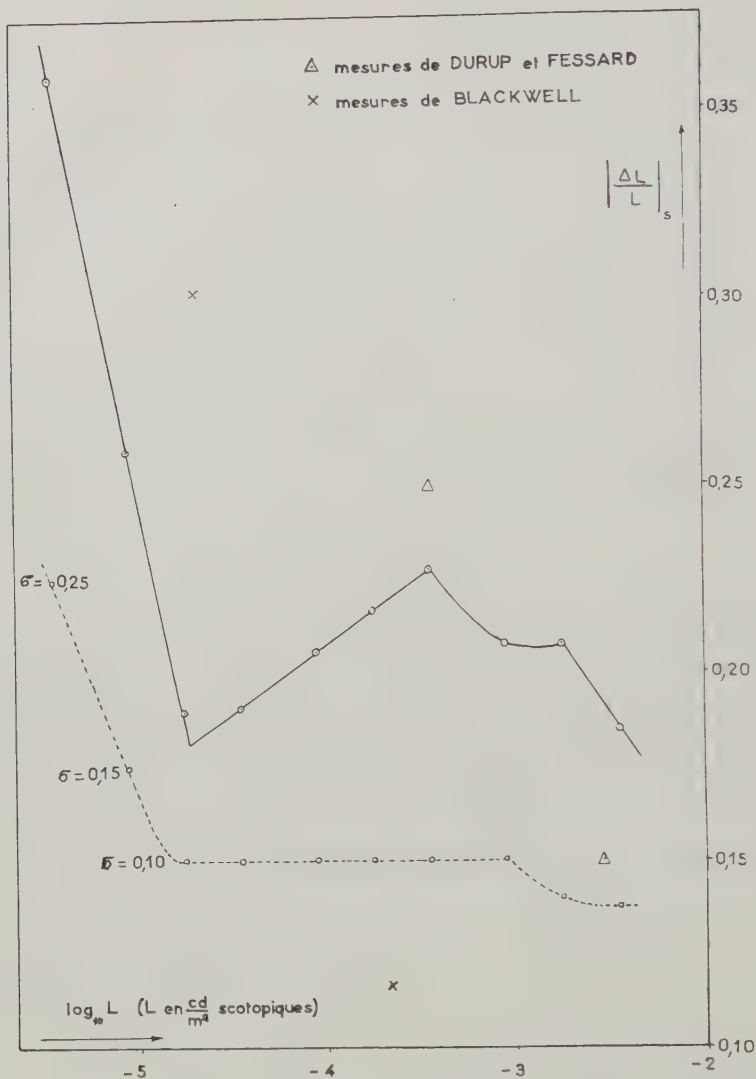
Enfin, les résultats sont dépouillés graphiquement (4). Une fois l'ogive de Galton choisie et mise en place, on prend comme seuil de contraste l'abscisse de sa médiane, c'est-à-dire la valeur du rapport $\Delta L/L$ qui provoque 50 % de réponses exactes (compte tenu des succès dus au hasard). On la désignera par $(\Delta L/L)_s$ et le seuil différentiel correspondant par $(\Delta L)_s$. Toutes les luminances sont exprimées en candelas scotopiques par mètre carré conformément aux recommandations adoptées en 1951 par la Commission Internationale de l'Éclairage (4).

On a déterminé $(\Delta L/L)_s$ pour dix valeurs de L échelonnées de $3,5 \cdot 10^{-3}$ cd/m² scotopiques, (ce qui correspondrait à $5 \cdot 10^{-3}$ cd/m² phototopiques) à $3,5 \cdot 10^{-6}$ cd/m² scotopiques, valeur au-dessous de laquelle il n'est guère possible de faire des mesures avec cette région de la rétine.

On a figuré en trait plein la variation de $|\Delta L/L|_s$ (pris en valeur absolue, car en fait ΔL est toujours négatif) en fonction de $\log_{10} L$ (fig. 1).

On remarque que pour $L < 3,5 \cdot 10^{-4}$, les points se placent avec une surprenante rigueur sur deux segments de droites dont les pentes sont de signes

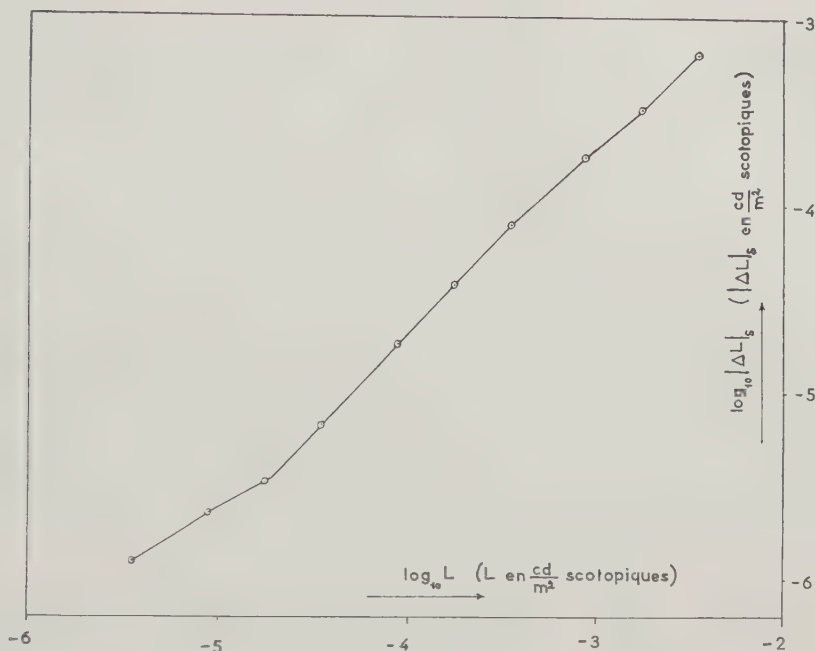
contraires, ce qui fait apparaître un minimum de $|\Delta L/L|_s$ dans la région $L = 2 \cdot 10^{-5}$.



A titre de comparaison, on a porté quelques valeurs obtenues aux niveaux scotopiques d'une part par G. Durup et A. Fessart ⁽⁵⁾ avec un mode de présentation assez voisin du nôtre et dont les points encadrent convenablement nos résultats, d'autre part par H. R. Blackwell ⁽⁶⁾ dans des conditions passablement différentes (pour ce dernier, on a supposé que la température de couleur de la source est voisine de 2840°K).

On a en outre fait figurer (courbe en traits discontinus) les valeurs de l'écart quadratique moyen σ correspondant aux différentes séries de mesures, correction effectuée.

Enfin, la figure 2 montre la variation de $\log |\Delta L|_s$ en fonction de $\log L$. On voit qu'il n'apparaît pas de minimum pour $|\Delta L|_s$, contrairement à ce qui a été



trouvé pour des mesures de seuil simultané ⁽⁷⁾, mais seulement une décroissance moins rapide à partir de $L = 2 \cdot 10^{-5}$ cd/m² scotopique.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(¹) Y. LE GRAND, *Optique physiologique*, II (Éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1948), p. 238 et 264.

(²) De telles mesures étant fort longues, le dispositif a été conçu de façon que la même personne soit à la fois opérateur et sujet, toutes précautions étant prises pour que ses réponses ne puissent se trouver influencées par le cumul des deux fonctions.

(³) *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 609.

(⁴) Y. LE GRAND, *Optique physiologique*, II (Éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1948) p. 108 et III, 1956, p. 321.

(⁵) *Année psychologique*, 39^e année, 1938, p. 227.

(⁶) *J. Opt. Soc. Amer.*, 36, 1946, p. 638.

(⁷) M. LEVY, *Revue d'Optique*, 26, 1947, p. 489.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Nouvelles séquences peptidiques de la polymyxine B.

Note de MM. MICHEL DAUTREVAUX et GÉRARD BISERTE, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La structure d'une série de peptides obtenus par hydrolyse acide partielle de la polymyxine B est établie et l'enchaînement des acides aminés dans le polypeptide initial est discuté à la lumière de ces résultats.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, nous avons présenté les résultats de l'étude d'un certain nombre de peptides obtenus par hydrolyse partielle de la polymyxine B et nous avons proposé une séquence « provisoire » de ce polypeptide. Nous avons poursuivi ce travail en étendant nos recherches à toute la série de peptides d'un hydrolysats partiel acide, séparés par chromatographie sur colonne de « Dowex 50 » (résine cationique d'acide sulfonique), selon la méthode de C. H. W. Hirs, S. Moore et W. H. Stein ⁽²⁾.

La polymyxine B est hydrolysée par l'acide chlorhydrique 11 N à 37° C pendant six jours; l'hydrolysats est débarrassé de l'acide chlorhydrique par évaporations répétées sous pression réduite, à basse température, puis passé sur une colonne de « Dowex 50 $\times$ 4 » (4 % de liaisons croisées) (grain 200-400). Le déplacement s'effectue au moyen de tampons volatils (formiate et acétate d'ammonium) de pH croissant ⁽³⁾. La composition quantitative des peptides a été établie par la méthode chromatographique de Grassmann et coll. ⁽⁴⁾. Les extrémités N-terminales ont été déterminées par la méthode des dinitrophényl-amino-acides ⁽⁵⁾, les extrémités C-terminales par la méthode à la carboxypeptidase ⁽⁶⁾ et par celle de Turner ⁽⁷⁾.

Nous avons pu de cette façon identifier les peptides suivants :

	Acides aminés constitutants et proportions moléculaires (*).	DNP- aminoacide obtenu par hydrolyse du DNP-peptide.	Amino- acide libéré par la carboxy- peptidase.	Aminoacide C-terminal déterminé par la méthode de Turner.	Séquence.
E ₁₁ ...	Thr (1), Dia (3)	DNP-Thr	—	—	Thr-Dia-Dia-Dia
I ₁ ...	Thr (1), Dia (2)	—	—	—	(Thr, Dia, Dia)
I ₂ ...	Thr (1), Dia (1), Leu (1)	—	Thr	Thr	(Leu, Dia, Dia) Thr
J ₁ ...	Phe (1), Leu (1)	DNP-Phe	—	—	Phe-Leu
K ₁ ...	Leu (1), Dia (1)	—	—	—	(Leu-Dia)

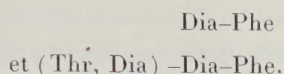
(*) Thr = thréonine; Dia = acide diaminobutyrique; Leu = leucide; Phe = phénylalanine.

De ces résultats, nous pouvons déduire la séquence partielle suivante :

J₁ : Phe-Leu
 K₁ : Leu-Dia
 I₂ : Leu-Dia-Dia-Thr
 soit : Phe-Leu-Dia-Dia-Thr.

D'autre part, nous avons étudié séparément d'autres peptides à phénylalanine, qui sont adsorbés sur colonne de charbon activé, élués ensuite dans les conditions précisées par Fromageot et coll. ⁽⁸⁾, puis fractionnés par électrochromatographie.

Deux peptides nouveaux ont été ainsi isolés :

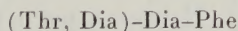


Nous pouvons donc préciser la position de la seconde molécule de thréonine et proposer les deux séquences possibles suivantes :

- (I) -Dia-Thr-Dia-Phe-Leu-Dia-Dia-Thr-Dia-Dia-Dia-,
 (II) -Thr-Dia-Dia-Phe-Leu-Dia-Dia-Thr-Dia-Dia-Dia-.

En considérant l'éventualité d'une cyclisation avec chaîne branchée sur l'un des deux groupes aminés d'un acide diaminobutyrique, on aboutit à partir des séquences précédentes à un certain nombre de formules possibles. Or, il faut tenir compte du fait que l'acide diaminobutyrique qui fait office de charnière (c'est-à-dire qui supporte soit l'acide gras seul, soit une chaîne latérale plus ou moins longue) et dont le $\gamma\text{-NH}_2$ est bloqué, se trouve situé entre une molécule de thréonine et une autre molécule d'acide diaminobutyrique.

En effet, on retrouve dans les hydrolysats partiels de DNP-polymyxine les peptides (Thr, Dia) et (Dia, Dia- γ -DNP). Cette constatation réduit le nombre de formules possibles à huit, trois correspondant à une cyclisation simple (la séquence I étant alors seule admissible et les différences portant sur la position de l'acide gras) et cinq correspondant à une structure cyclique avec chaîne latérale (la séquence II n'est alors valable que dans deux de ces cas et la séquence I dans les trois autres). La détermination complète de la séquence du térapeptide



présente donc un intérêt évident : elle doit permettre, en effet, conjointement à l'étude de la séquence du peptide (Thr, Dia) obtenu par hydrolyse de la DNP-polymyxine, de réduire le nombre des formules possibles à deux ou à trois.

(1) G. BISERTE et M. DAUTREVAUX, *Comptes Rendus*, **242**, 1956, p. 1801.

(2) *J. Biol. Chem.*, **193**, 1952, p. 675.

(3) A. R. THOMPSON, *Biochem. J.*, **60**, 1955, p. 507.

(4) W. GRASSMANN, K. HANNIG K. et M. PLÖCKL, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.*, **299**, 1955, p. 258.

(5) G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1951, p. 50.

(6) J. LENS, *Biochim. Biophys. Acta*, **3**, 1949, p. 367.

(7) R. A. TURNER et G. SCHMERZLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 949.

(8) C. FROMAGEOT, M. JUSTISZ et E. LEDERER, *Biochim. Biophys. Acta*, **2**, 1948, p. 487.

PHARMACODYNAMIE. — *Activité hypocholestérolémiant et cholérétique sur le Rat des antipodes de l'acide phényléthylacétique (phényl-2 butyrique)*. Note de MM. JOSEPH REDEL, JEAN COTTET, M^{me} JACQUELINE SALESSE et M^{lle} MARIE-ÉLISABETH TRICAUD, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'activité hypocholestérolémiant et cholérétique de l'acide phényléthylacétique racémique avait été déjà signalée précédemment. Les auteurs ont préparé les isomères optiques de cet acide et ont constaté que leur action pharmacodynamique sur le Rat était comparable.

Nous avons étudié dans les travaux précédents l'action hypocholestérolémiant et cholérétique de l'acide phényléthylacétique (phényl-2 butyrique) racémique ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Nous avons supposé ⁽¹⁾, ⁽³⁾ que l'effet hypocholestérolémiant provoqué par l'acide phényléthylacétique résultait d'une inhibition de la synthèse endogène du cholestérol à partir des acétates. Cette hypothèse vient d'être confirmée par plusieurs auteurs. Ainsi Garattini et al. ⁽⁵⁾, Milhaud et Aubert ⁽⁶⁾ et Rossi et Sanguinetti ⁽⁷⁾ ont constaté une diminution considérable de la formation de l'acétyl-coenzyme A en présence du phényléthylacétate de sodium. On sait que l'acétyl-CoA est un intermédiaire important dans la synthèse du cholestérol. Cette inhibition de la formation de l'acétyl-CoA est du type non compétitif pour l'acétate ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾.

D'autre part, Steinberg et Fredrickson ⁽⁸⁾ ont constaté une diminution de la synthèse du cholestérol à partir de l'acétate-1-C₁₄ par le foie de rat en présence du phényléthylacétate de sodium.

L'activité cholérétique de l'acide phényléthylacétique racémique que nous avons constatée sur le Rat et sur le Chien ⁽¹⁾ a été confirmée depuis sur ce dernier animal par Bonnet ⁽⁹⁾. Il nous a paru intéressant de vérifier si cette activité ainsi que l'action hypocholestérolémiant étaient stéréospécifiques, c'est-à-dire si les antipodes de l'acide phényléthylacétique possédaient la même action pharmacodynamique.

Il existe de nombreuses études concernant la dépendance de l'action biologique de l'isomérisme optique [cf. Beckett et Casy ⁽¹⁰⁾]. En général les antipodes ont une action pharmacodynamique différente comme dans le cas des substances sympathomimétiques et analgésiques ⁽¹⁰⁾. Quant à l'action cholérétique, Semenza ⁽¹¹⁾ a constaté que les isomères *d*- et *l*- du threo- et de l'érythro-chloramphénicol ont des effets différents sur le débit biliaire du Rat.

Nous avons séparé les formes (+) et (−) de l'acide phényléthylacétique à l'aide de cinchonidine d'après Samdahl et Berg ⁽¹²⁾ et obtenu l'acide (+) phényléthylacétique d'un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{20} + 81^{\circ} \pm 1^{\circ}$ (dans l'éther) et l'acide (−) phényléthylacétique $[\alpha]_D^{20} - 70^{\circ} \pm 1^{\circ}$ (dans l'éther). Ce dernier contient donc encore 7 % d'acide dextrogyre. Samdahl et Berg ⁽¹²⁾ indiquent

pour l'acide dextrogyre $[\alpha]_D^{20} + 74^{\circ},5$ (dans l'éther) et Delépine et Larèze ⁽¹³⁾ donnent $[\alpha]_D + 81^{\circ}$ (dans l'éther).

Les deux antipodes ont été utilisés sous forme de leurs sels sodiques en solution aqueuse et nous avons constaté qu'ils ne subissaient pas de racémisation dans ces conditions.

Action hypocholestérolémiant. — L'action hypocholestérolémiant du phényléthylacétate de sodium et de ses deux antipodes chez le Rat a été étudiée après un traitement chronique de 5 semaines. Chaque produit a été examiné sur un lot de 20 animaux comparativement à un lot contrôle de même effectif. L'administration des produits est faite en solution dans l'eau de boisson, *ad libitum*.

Les doses moyennes ingérées sont indiquées ci-dessous ainsi que les taux de cholestérol sérique des différents lots en fin d'expérience.

Produits étudiés.	Dose moyenne ingérée par kg/24 h en mg.	Cholestérol sérique en fin d'expérience (mg/100 ml).
Contrôle.....		$70,47 \pm 1,84$
Phényléthylacétate de sodium racémique....	512	$61,28 \pm 2,14$
(+) Phényléthylacétate de sodium.....	446	$59,34 \pm 2,26$
(-) Phényléthylacétate de sodium.....	506	$59,84 \pm 1,67$

Les taux de cholestérol sérique des lots traités par l'acide racémique et ses deux isomères optiques forment un ensemble homogène ($F = 0,24$) significativement différent du lot contrôle ($F = 20,16$; $P < 0,001$; d. l. $n_1 = 1$ $n_2 = 77$).

Action cholérétique. — Rapport d'activité déterminé sur le Rat, selon Gaddum ⁽¹⁴⁾, en comparaison avec le déhydrocholate de sodium. Les trois produits ont été administrés par voie sous-cutanée à la dose de 50 mg par rat.

Produits étudiés.	Nombre d'animaux.	Rapport d'activité Produit Déhydrocholate de Na (*) ₁ = $R \pm S$
Phényléthylacétate de sodium racémique.....	10	$2,60 \pm 0,15$
(+) Phényléthylacétate de sodium.....	5	$2,24 \pm 0,20$
(-) Phényléthylacétate de sodium.....	3	$2,56 \pm 0,25$

(*) S, Écart-type.

Conclusions. — L'action hypocholestérolémiant et cholérétique des deux isomères optiques de l'acide phényléthylacétique est comparable et du même ordre que celle de l'acide racémique.

(1) J. REDEL et J. COTTET, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2553.

(2) J. COTTET, J. REDEL C. KRUMM-HELLER et M. E. TRICAUD, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 1953, p. 441.

(3) J. COTTET, A. MATHIVAT et J. REDEL, *Presse Médicale*, 62, 1954, p. 939.

- (⁴) J. REDEL, J. SALESSE et J. P. MARTINAUD, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **37**, 1955, p. 1189.
(⁵) S. GARATTINI, C. MORPURGO et N. PASSERINI, *Giorn. Ital. Chemioter.*, **2**, 1955, p. 60.
(⁶) *Experientia*, **12**, 1956, p. 99.
(⁷) *Giorn. Biochim.*, **4**, 1955, p. 240 et 385.
(⁸) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **90**, 1955, p. 232.
(⁹) *Thèse*, Montpellier, 1954, p. 72.
(¹⁰) *J. Pharm. Pharmacol.*, **7**, 1956, p. 433.
(¹¹) *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, **29**, 1953, p. 440.
(¹²) *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1949, p. 461.
(¹³) *Bull. Soc. Chim.*, **21**, 1955, p. 104.
(¹⁴) *Med. Research Council*, Special Report n° 183, H. M. Stationary Off. London, 1933.

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ERRATA.

(Comptes rendus du 11 juin 1956.)

Note présentée le même jour, de M. Maurice Michel, Catabolisme de la choline par la flore intestinale du porc. Étude de quelques inhibiteurs :

Page 2885, tableau II, dans la parenthèse de la 3^e ligne, *au lieu de* (30 s), *lire* (30 mn).

» » 18^e ligne en remontant, *au lieu de* millicentigrammes, *lire* microgrammes.
